Univérsité Sidi Mohamed Ben Abdellah
Faculté des Sciences Dhar El Mahrez
Département Chimie
Fès

Support de Cours : Chimie Générale I

Atomistique
et
Liaison chimique

Filières : SMC, SMP, SVI et STU

Z. Rais
M. Mcharfi
M. Benzakour
M. Chaouch
M. Taleb
F. Mahjoubi

Année 2005/2006

Préface

Ce polycopié représente un support pédagogique des notions fondamentales de *L'atomistique et la liaison chimique.* Il est destiné aux étudiants des premières années de la faculté des sciences pour les filières SMC, SMP, SVI et STU. Il est conforme au programme de la nouvelle réforme entrée en vigueur depuis 2003-2004.

Ce polycopié n'est qu'un complément de cours. Il ne pourra, en aucune façon, dispenser l'étudiant de sa présence en cours.

Table de matière

1ère Partie

Atomistique

2ième Partie

Liaison Chimique

Principaux constituants de la matière

L'atome est le constituant fondamental de la matière. Il est constitué de différentes particules élémentaires, dont les trois principales : l'électron, le proton et le neutron. Ces derniers forment le noyau.

I. L'électron

L'électron est une particule matérielle chargée négativement, stable et ayant pour caractéristiques :

Masse : **m**e = $9,110 . 10^{-31}$kg = 0,00055 u.m.a
Charge : qe = -e = $-1,602 . 10^{-19}$ Coulomb.

Avec 1u.m.a = $1,66030.10^{-27}$Kg (§ paragr.IV)

II. Le noyau.

Le noyau est composé des ***protons*** et des ***neutrons*** appelés nucléons.

II.1. Le proton

C'est une particule de charge positive. Elle est caractérisée par :

Masse : $\mathbf{m}_p = 1,672 . 10^{-27}$kg = 1,0073 u.m.a = 1836,1 m_e.
Charge : q_p = $+1,602 . 10^{-19}$ Coulomb.

II.2. Le Neutron

C'est une particule électriquement neutre de de masse sensiblement égale à celle du proton.

Les caractéristiques du neutron sont :
Masse : $\mathbf{m}_n = 1,675\ 10^{-27}$ kg = 1,0087 u.m.a = 1838,6 $m_e \cong m_p$.
Charge : q_n = 0 Coulomb.

III. Représentation de l'atome

Etant donné que les masses de proton et de neutron sont beaucoup plus grande que celle de l'électron ($m_p = 1836\ m_e$ et $m_n = 1839\ m_e$), alors la masse d'un atome est voisine de la masse de son noyau.
Un atome se compose:

- d'un noyau qui contient des neutrons en nombre **N** et des protons en nombre **Z**. Il porte donc une charge positive +Ze.
- des électrons chargés négativement **- Ze** .

Un atome se caractérise par deux nombres **Z** et **A**:

A : nombre de masse de l'atome. Il désigne le nombre de nucléons, soit la somme du nombre de protons et du nombre de neutrons.

$$\mathbf{A} = \sum \mathbf{protons} + \sum \mathbf{neutrons}$$

Comme $\sum$ **protons = Z**, on pose $\sum$ **neutrons = N** $\Rightarrow$ **A = Z + N** avec **A** $\in N*$

Z : numéro atomique ou nombre de charge (protons ou électrons). Il caractérise un atome donné c'est à dire un élément déterminé.

IV. Représentation d'un élément chimique

Un élément chimique est caractérisé par son numéro atomique Z.
Un atome est symbolisé par :

$$^{nombre\ de\ masse=A}_{nombre\ de\ charge=Z}X$$

Exemples : C : carbone, Ca : calcium

Symboles	Nombre de masse (A)	Nombre de protons (Z)	Nombre de neutrons (N)	Nombre d'électrons
$^{45}_{21}Sc$	**45**	**21**	**45 – 21 = 24**	**21** (électriquement neutre)
$^{35}_{17}Cl^{-}$	**35**	**17**	**18**	**18** (car +1 électron)
$^{24}_{12}Mg^{2+}$	**24**	**12**	**12**	**10** (car -2 électrons)

V. Les isotopes

V.1. Définition

Les isotopes sont des atomes d'un même élément chimique dont les noyaux possèdent le même nombre de proton (Z), et d'électrons (même valeur de Z), et de neutron N différents. Il existe 1200 isotopes dont 300 stables.
Les isotopes ont des propriétés chimiques identiques et des propriétés physiques différentes. Ils se distinguent par une masse différente mais surtout une stabilité différente qui confère à certains isotopes un caractère radioactif.

Exemples : $^{16}_{8}O$, $^{17}_{8}O$, $^{18}_{8}O$; $^{1}_{1}H$, $^{2}_{1}H$ ou $^{2}_{1}D$, $^{3}_{1}H$ ou $^{3}_{1}T$

V.2. Masse atomique d'un élément

On appelle masse atomique la masse d'un atome. La masse atomique d'un élément chimique est la masse d'une mole d'atomes, appelée masse molaire atomique soit la masse de $\mathcal{N}$ atomes.
$\mathcal{N}$ étant le nombre d'Avogadro égale à $6{,}023\ 10^{23}$ mol^{-1}.

On distingue deux échelles:

- L'échelle des masses des atomes exprimées en unité de masse atomique (**u.m.a**)
- L'échelle des masses molaires atomiques exprimées en grammes.

Ces deux échelles sont proportionnelles l'une à l'autre et le facteur de passage de l'un à l'autre est le nombre d'Avogadro. Sa valeur est telle que les deux masses d'un atome ou d'une mole exprimée chacune avec sa propre unité sont ***numériquement égales***.

On définit l'unité de masse atomique **u.m.a.** par :

$$1 \text{ u.m.a.} = \frac{1}{12}^{\text{ème}} \text{ de la masse d'un atome de carbone } {}^{12}_{6}C$$

Cherchons la masse d'un atome de carbone ! On sait que :

$\mathcal{N}$ atomes de carbone ${}^{12}_{6}C$ pèsent 12 grammes et

1 atome de carbone pèse $\frac{12}{\mathcal{N}}$ alors L'u.m.a correspond à :

$$1 \text{ u.m.a} = \frac{1}{12} \text{ x } \frac{12}{\mathcal{N}} = \frac{1}{\mathcal{N}} \text{ (g /atome)}$$

$$1 \text{ u.m.a} = 1{,}66030\ 10^{-24} \text{ g} = 1{,}66030\ 10^{-27} \text{ Kg/atome}$$

La masse atomique d'un élément est la masse en g de $\mathcal{N}$ atomes :

$$\mathcal{N}(\text{ N + Z }) \text{ x } \frac{1}{\mathcal{N}} = \text{N + Z} = \text{ A (g)}$$

Lorsqu'un élément chimique possède plusieurs isotopes, sa masse est la moyenne pondérée de la masse atomique de ses différents isotopes.

$$M = \sum_i \frac{a_i \times M_i}{100} = \frac{a_1 \times M_1 + a_2 \times M_2 + a_3 \times M_3 + ...}{100} \quad avec \ \sum_i a_i = 100$$

M_i : masse de l'isotope i. $M_i \cong A_i$: nombre de masse de l'isotope i.
a_i : Abondance relative au % de l'isotope = Coefficient de pondération.

Exemple : Le Chlore naturel possède deux isotopes : ${}^{35}_{17}Cl$ (75,4 %) et ${}^{37}_{17}Cl$ (24,6 %)
Avec m_1 = 34,97 u.m.a. et m_2 = 36,97 u.m.a.

$$M_{Cl} = \frac{34{,}97 \text{ x } 75{,}4}{100} + \frac{36{,}97 \text{ x } 24{,}6}{100} = 35{,}46 \text{ u.m.a.}$$

La masse atomique de l'atome de chlore est : 35,46 u.m.a.
La masse molaire du chlore est M_{Cl} = 35,46 g

VI. Défaut de masse et énergie de cohésion

Les noyaux des atomes qui existent dans la nature sont en général stables, mais certains d'entre eux se transforment spontanément en émettant un rayonnement. Ce rayonnement est accompagné d'une perte de masse du noyau et par conséquent une libération de l'énergie.

VI.1. Défaut de masse

On appelle défaut de masse d'un noyau la différence entre la masse totale des **A** nucléons séparés (**Z** protons et **N** neutrons) , au repos et la masse du noyau formé au repos. La masse m d'un noyau est toujours inférieure à la somme des masses de ses nucléons isolés.

$$m_{noyau} < Z\times m_p + N\times m_n$$

$$\Delta m = | m_{noyau} - (Z\times m_p + N\times m_n)|$$

$$= Z\times m_p + N\times m_n - m_{noyau}$$

Δm est toujours négatif car, lors de la formation du noyau, de la matière disparaît puisque la masse des produits de la réaction est inférieure à la masse des réactifs.

Exemple : Considérons la synthèse du noyau d'Hélium (He) à partir de 2 neutrons et 2 protons.

$$2\,p \quad + \quad 2\,n \quad \underset{1}{\overset{2}{\rightleftarrows}} \quad {}^{4}_{2}He \quad + \quad E$$

masse théorique (u.m.a)	masse expérimentale (u.m.a)	Δm (u.m.a)
$m_{th} = Z\times m_p + N\times m_n$	$m_{exp} = m_{noyau}$	$\lvert m_{noyau} - 2\times 1{,}0073 + 2\times 1{,}0087 \rvert$
$2\times 1{,}0073 + 2\times 1{,}0087 = 4{,}03200$ >	4,00150	$\lvert 4{,}00150 - 4{,}03200 \rvert = 0{,}03050$

VI.2. Energie de liaison et Energie de cohésion des noyaux

Le défaut de masse Δm correspond à une libération d'énergie (E) absorbée par les nucléons eux-mêmes, lors de la réaction de formation d'un noyau **stable** ${}^{A}_{Z}X$ **:**

$$\mathbf{Z + N} \longrightarrow {}^{A}_{Z}X + \mathbf{E}$$

(E) est appelée énergie de liaison. Elle définit l'énergie libérée lors de la formation d'un noyau à partir de particules élémentaires : protons et neutrons. C'est une énergie négative.

$$E = \Delta m \times c^2 \quad \text{(Mev/mol)}$$

C : célérité ou vitesse de la lumière dans le vide = 3.10^8m/s

L'énergie de cohésion (E_{ch}) est l' énergie qu'il faudrait apporter au noyau ${}^{A}_{Z}X$ pour le dissocier en ses nucléons. C'est une énergie positive **E_{ch} = - E** :

$${}^{A}_{Z}X + \mathbf{E_{ch}} \longrightarrow \mathbf{Z + N}$$

Remarques

● L'unité d'énergie la plus utilisée pour les énergies de liaison et de cohésion est l'électronvolt (eV) et ses multiples (kiloélectronvolt : 10^3eV , mégaélectronvolt : 10^6 eV).

● Dans les réactions chimiques, l'énergie libérée ou nécessaire à la transformation est très faible, il n'y a donc pas de variation de masse notable.

● Dans les réactions nucléaires, les énergies sont considérables et Δm devient mesurable.

Exemple : **Le** deutérium ${}^{2}_{1}D$ est un isotope de l'hydrogène. On donne :
m(n) = 1,008665u.m.a ; m(p) = 1,007277u.m.a ; m(noyau) = 2,014102 u.m.a
Calculer l'énergie de cet isotope stable, en joule par mole puis en MeV .

La réaction ayant lieu est :

$$1p + 1n \longrightarrow D$$

$\Delta m = m_{noyau} - (m_p + m_n) =$ -0,00184 u.m.a

$= -0,0084/6,023.10^{23} = 1,395.10^{-26}$ g $= 1,395.10^{-29}$ Kg

On transforme les u.m.a en kg et on utilise la relation $E = \Delta m \times c^2$.

On trouve : $E = -2,7\times10^{-13}$ J = - 1,685 MeV (Energie de liaison)

$E_{ch} = - E = 2,7\times10^{-13}$ J = 1,685 MeV (Energie de cohésion)

Cette énergie pourra être calculée directement par :

$$E_{ch} = -(-0,00184 \times 931,5) \text{ MeV} = +1,71396 \text{ MeV}$$

Avec $E_{1u.m.a} = 931,5$ MeV

VI.3. Energie de cohésion par nucléon

Afin de comparer la stabilité des noyaux, il est préférable de raisonner en terme d'énergie de cohésion (liaison) par nucléons définie comme étant le rapport de l'énergie de cohésion du noyau ($\mathbf{E_{ch}}$) par le nombre de nucléons A. $\mathbf{E_{ch}}$ **/A est exprimé en** MeV/ nucléon. Plus le rapport $\mathbf{E_{ch}}$ **/A** est grand plus le noyau est stable.

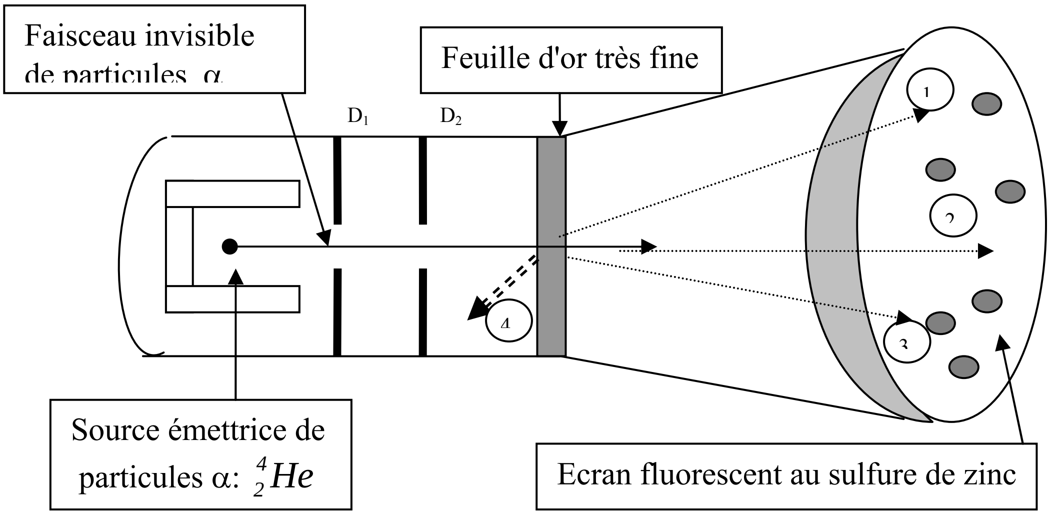
Les noyaux les moins stables peuvent tendre vers un état plus stable grâce à des réactions nucléaires.

Modèles classiques de l'atome

I. modèle de Rutherford

I.1. Expérience de Marsden Geiger et Rutherford

En 1909, Marsden Geiger et Rutherford ont bombardé une feuille d'or d'environ 0,6 mm, placée dans une enceinte à vide, par un faisceau de particules α focalisées par deux diaphragmes D1 et D_2 .



La grande majorité des particules traverse la feuille d'or sans être déviées. En effet, la tache observée sur l'écran fluorescent garde la même intensité avec ou sans feuille d'or. Certaines particules α (une sur 20 à 30000) subissent de grandes déviations (supérieures à 90 degrés) et sont donc renvoyées vers l'arrière. Ces constatations ont été interprétées par les trois hypothèses suivantes:

- La grande masse de l'atome est concentrée en son noyau, ce qui explique sa structure lacunaire;
- La neutralité électrique de l'atome est due à l'existence des Z électrons ;
- La stabilité mécanique de l'atome est assurée par la compensation des forces d'attraction électrostatiques (dues à la différence de charges noyaux-électrons) et des forces centrifuges dues à la rotation de l'électron autour du noyau sur des trajectoires circulaires qu'on appelait ***orbites***.

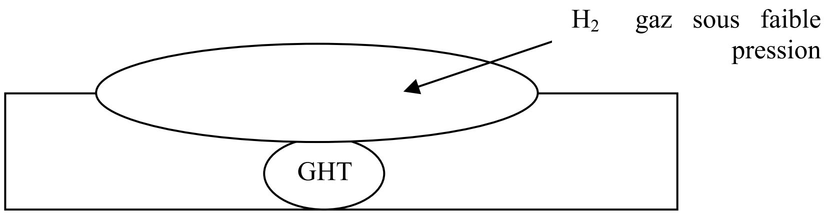
I.2. Insuffisance du modèle de Rutherford

Les lois de l'électromagnétisme imposent que l'électron en mouvement doit perdre de l'énergie sous forme de rayonnement par conséquent il finira par s'écraser sur le noyau d'une part. D'autre part, la diminution continue de r implique la variation continue de la fréquence de rayonnement et un spectre d'émission de l'atome continu alors qu'il est **discontinu**.

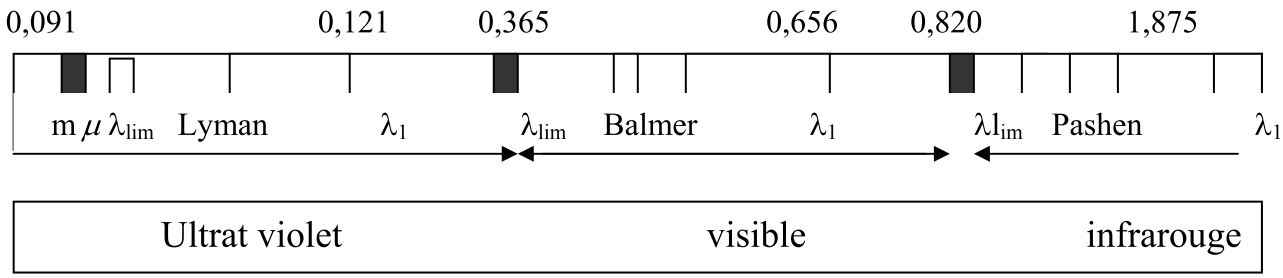
II. Modèle de Bohr

II.1. Expérience : Spectre d'émission de l'atome d'hydrogène

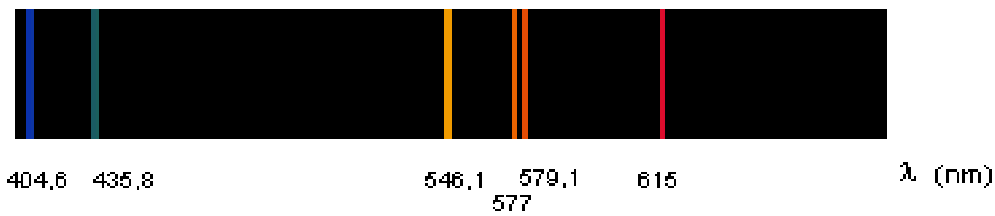
Lorsqu'on soumet du dihydrogène H_2 sous très faible pression (10^{-3} bar) à une décharge électrique créée par un générateur haute tension (GHT), on observe une émission lumineuse qui constitue le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène.

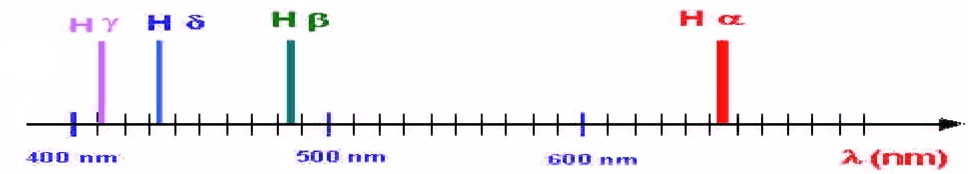


Le spectre est constitué de radiations monochromatiques de longueurs d'onde λ bien définies.



L'expérience a montré que le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène présente un grand nombre de raies dans l'ultraviolet, le visible et l'infrarouge. Les premières raies étudiées se situent dans le domaine du visible. Elles appartiennent à la **"série de Balmer"**.





Dès 1865**, Balmer** a remarqué que l'écartement entre les raies diminue régulièrement avec la longueur d'onde et qu'il existait une relation linéaire entre les quatre nombres d'onde et $1/n^2$. Rydberg a proposé alors une équation empirique qui permet de relier la longueur d'onde λ en fonction de n :

$$\frac{1}{\lambda} = \bar{\nu} = R_H\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$$

Avec

n: numéro de la raie. Il prend les valeurs successives 6, 5, 4 et 3,

λ : Longueur d'onde correspondante et

R_H =109677,6 cm^{-1} : la constante de Rydberg pour l'hydrogène, trouvée expérimentalement.

Les sept raies visibles observées constituent le visible de la lumière blanche et forment une série appelée série de Balmer pour laquelle $n_1 = 2$ et $n_2 > 2$

Ritz a généralisé cette relation empirique pour trouver les longueurs d'onde de toutes les raies des différentes séries observées pour l'atome d'hydrogène:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$$

n_1 et n_2 : nombres entiers positifs $n_1 > 0$ et $n_2 > n_1$.

L'exploration de tout le spectre montre l'existence d'autres séries de raies de part et d'autre du domaine visible :

Série	Transition	Domaine Spectrale
Lyman	$n_1 = 1$ et $n_2 > 1$	Ultraviolet
Balmer	$n_1 = 2$ et $n_2 > 2$	Visible
Paschen	$n_1 = 3$ et $n_2 > 3$	Infrarouge
Barcket	$n_1 = 4$ et $n_2 > 4$	Infrarouge
PFund	$n_1 = 5$ et $n_2 > 5$	Infrarouge

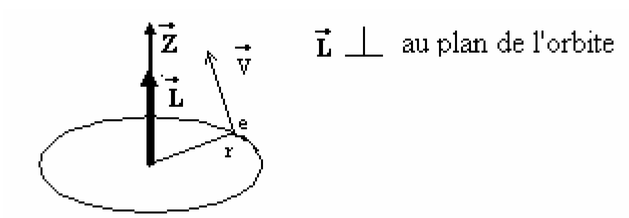
II.2. Postulats de Bohr

En s'inspirant du modèle de Rutherford, Niel Bohr a proposé en 1913 une théorie permettant de remédier aux défauts de Rutherford. Elle est fondée sur les trois postulats suivants:

1- L'atome ne peut pas subir de variation énergétique continue; il ne peut exister que dans une suite d'états stationnaires correspondant à des niveaux d'énergie (E_1, E_2, E_3,…….E_n) sur lesquelles l'électron ne rayonne pas.

2- Il y'a quantification du moment cinétique orbital L de l'électron par rapport au centre de l'orbite. Ce moment est défini par le produit vectoriel du vecteur position $\vec{r}$ et du vecteur impulsion $\bar{p}$ relatif à l'électron.

$$\vec{L} = \vec{r} \wedge \vec{p} \; ; \quad \vec{p} = m_e\vec{V}$$



Ce moment ne peut donc prendre que ***des valeurs entières de*** $\frac{h}{2\pi}$

$$\boxed{mVr = \frac{nh}{2\pi}}$$

Avec
h : constante de planck.
m : masse de l'électron.
n : nombre quantique

3- Au cours d'une transition entre deux états stationnaires d'énergies respectives E_2 et E_1 , il y a émission ou absorption d'une quantité d'énergie égale à :

$$|E_1 - E_2| = h\nu = \Delta E$$

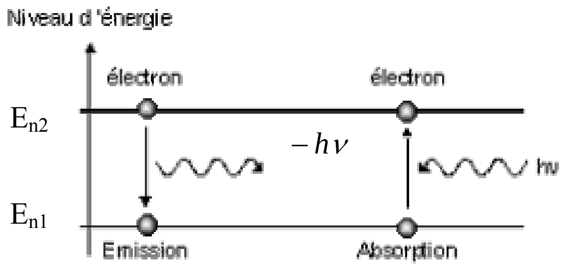
h : 6,623 10^{-34} j.s (constante de Planck)
ν : fréquence de rayonnement mis en jeu.

‣ Une absorption d'une radiation est obtenue lorsque l'électron passe du niveau n_1 au niveau n_2 avec $n_1 > n_2$.

$$+h\nu = E_{n_2} - E_{n1} \succ 0$$

‣Une émission d'une radiation est obtenue lorsque l'électron passe du niveau n_2 au niveau n_1 avec $n_1 > n_2$.

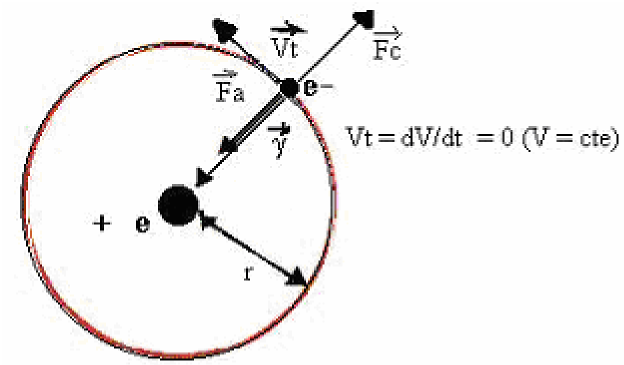
$$-h\nu = E_{n_1} - E_{n2} \prec 0$$



II.3. Calcul de quelques grandeurs de l'atome d'hydrogène

II.3.1. Calcul du rayon de l'atome d'hydrogène

L'hydrogène ${}^1_1H$ est constitué d'un noyau de charge (**+*e***) et d'un électron de charge (**-*e***) séparés par une distance **r**. l'électron décrit une trajectoire circulaire avec la vitesse $\vec{V}$, tandis que le noyau, relativement lourd reste pratiquement fixe.



- D'après le premier postulat de Bohr, le système est en équilibre:

$$\vec{F}_a + \vec{F}_c = \vec{0} \qquad \Rightarrow \qquad \|\vec{F}_a\| = \|\vec{F}_c\|$$

Avec : $\|\vec{F}_c\| = \dfrac{mV^2}{r}$ et $\|\vec{F}_a\| = \dfrac{1}{4\pi\varepsilon_0} \times \dfrac{|q||q'|}{r^2} = \dfrac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2}$

Or $\|\vec{F}_a\| = \|\vec{F}_c\| \Rightarrow$

$$\frac{mV^2}{r} = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2} \quad \text{soit} \quad mV^2 = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \quad (1)$$

- D'après le deuxième postulat de Bohr décrivant la quantification du moment cinétique orbitale, on a :

$$mVr = \frac{nh}{2\pi}$$

Soit : $$m^2V^2r^2 = \left(\frac{nh}{2\pi}\right)^2 \Rightarrow mV^2 = \frac{n^2h^2}{4\pi^2 r^2 m} \quad (2)$$

La combinaison de l'équation (1) avec (2) conduit à l'expression du rayon de l'orbite :

$$r = \frac{h^2\varepsilon_0}{\pi\, me^2} \times n^2$$

et comme h, ε_0, π, m et e sont constantes alors r ne dépend que de la valeur du nombre positif **n** appelée nombre quantique principal soit :

$$\boxed{r_n = \frac{h^2\varepsilon_0}{\pi\, me^2} \times n^2} \quad (3)$$

Pour n = 1 :

$r_n = r_1 = 0{,}529\ \overset{0}{A}$ ***: premier rayon de Bohr pour l'atome d'hydrogène*** qu'on note $\mathbf{a_0}$.

Avec: $\varepsilon_0 = \dfrac{1}{36\pi.10^9}$; $m = 9{,}110.10^{-31}\,kg$ et $e = 1{,}602.10^{-19}\,C$

Pour n = 2 , 2ième orbite de Bohr $r_2 = 4 \times a_0$;
Pour n = 3 , 3ième orbite de Bohr $r_3 = 9 \times a_0$;
Pour n = 4 , 4ième orbite de Bohr $r_4 = 16 \times a_0$.......

On constate que l'électron ne peut se trouver que sur une suite discontinue caractérisée par le nombre quantique **n** dont le rayon **r** est : $\mathbf{a_0}$, **4** $\mathbf{a_0}$, **9** $\mathbf{a_0}$, **16** $\mathbf{a_0}$,...., $\mathbf{n^2\ a_0}$.

II.3.2. Calcul de l'énergie de l'atome d'hydrogène

L'énergie totale du système considéré est la somme de l'énergie potentielle **Ep** et de l'énergie cinétique **Ec.**

$$E_t = E_c + E_p \qquad (4)$$

Avec $$E_c = \frac{1}{2}mv^2 \qquad et \quad E_p = E_{électrostatique} = \int_\infty^r \left|\overrightarrow{F_A}\right|.dr = \frac{-e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

Avec $$\left\|\vec{F}_a\right\| = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \times \frac{qq'}{r^2} = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2}$$

D'où $$E_p = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \times \frac{e^2}{r} \qquad (5)$$

D'après l'équation (1) on a : $\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2} = \frac{mV^2}{r} \Rightarrow mV^2 = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$ ➡

L'énergie cinétique est alors :

$$E_c = \frac{1}{2} \times m \times V^2 = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \times \frac{e^2}{2r} \qquad (6)$$

(5) et (6) dans (4) conduisent à l'expression de l'énergie totale de l'électron sur une orbite stationnaire telle que:

$$E_t = E_C + E_P = \frac{1}{2}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \Rightarrow E_t = \frac{-e^2}{8\pi\varepsilon_0 r} = \frac{1}{2}E_p$$

$$E_t = \frac{-e^2}{8\pi\varepsilon_0 r} \qquad (7)$$

L'énergie totale du système en fonction de n sera donc:

(3) dans (7) $\Rightarrow$ $$E_t = \frac{-e^2}{8\pi\varepsilon_0 r} = \frac{-me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} \times \frac{1}{n^2} \quad (8)$$

L'énergie $\mathbf{E_t}$ de l'électron sur l'orbite dépend uniquement de **n**. Elle est donc quantifiée et ne peut prendre que quelques valeurs particulières soient :

$$\boxed{E_n = \frac{-me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} \times \frac{1}{n^2}}$$

Pour n = 1 : $E_n = E_1 = \frac{-me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} = -21{,}76.10^{-19}$ J = - 13,6 eV

C'est l'*énergie de l'état fondamental de l'atome d'hydrogène. D'ou :*

$$E_n = E_1 \times \frac{1}{n^2} = -\frac{13{,}6}{n^2} eV$$

Les différents états quantifiés de l'énergie sont : $E_n = E_1, \frac{E_1}{4}, \frac{E_1}{9}, \frac{E_1}{16}, \frac{E_1}{25}, ...\frac{E_1}{n^2}$.

Le système le plus stable correspond à la plus petite valeur algébrique de l'énergie:

$$E_1 = -13,6 \text{ eV}$$

II.3.4. Définitions

- L'énergie d'excitation de l'atome d'hydrogène est l'énergie nécessaire pour faire passer l'électron de l'orbite n_1 à une orbite n_2 ($n_1 \neq n_2$).

- L'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène est l'énergie nécessaire pour faire passer l'électron de l'orbite n = 1 à n = ∞ . Ce phénomène correspond à l'arrachement de l'électron de l'atome :

$$\mathbf{H_g \rightarrow H_g^+ + 1\, e^-}$$

L'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène est :

$$\boxed{E.I = E_\infty - E_1 = -E_1 = +13,6 \quad ev}$$

II.3.5. Transition entre niveaux électroniques

D'après le 3ième postulat de Bohr, quand l'électron de l'hydrogène passe d'un niveau d'énergie E_{ni} à un niveau d'énergie E_{nf}. L'énergie mise en jeu a pour expression :

$$|\Delta E| = \left|E_{n_f} - E_{n_i}\right| = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} \times \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2}\right)$$

Le nombre d'onde correspondant à cette radiation est :

$$\nu = \frac{\left|E_{n_f} - E_{n_i}\right|}{h} \quad \text{et} \quad \bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\left|E_{n_f} - E_{ni}\right|}{hC} = \frac{1}{hC} \cdot \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} \cdot \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2}\right)$$

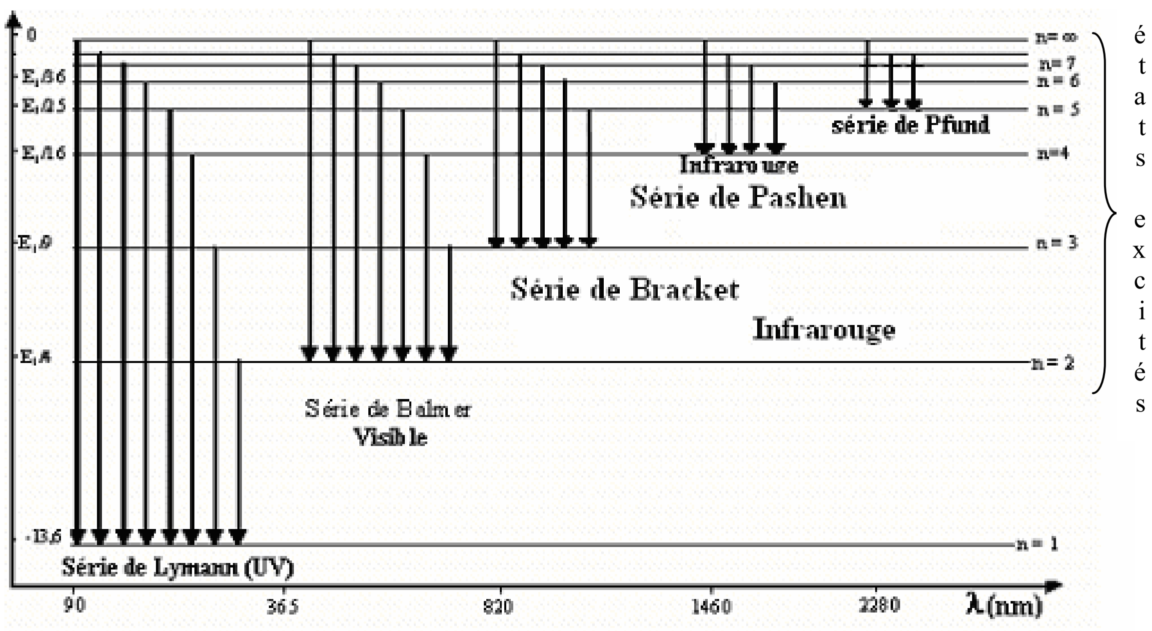
$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 Ch^3} \times \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2}\right) = R_H \times \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2}\right)$$

Avec

$\bar{\nu}$: nombre d'onde

$$R_H = \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 Ch^3} = 10973740\, m^{-1}$$

Ainsi on retrouve la formule empirique de Ritz et les différentes séries de raies du spectre d'émission de l'atome d'hydrogène. Les transitions spectrales entre les différents niveaux électroniques de l'atome d'hydrogène sont représentées dans le diagramme énergétique suivant :



N.B. : La valeur calculée de la constante de Rydberg est proche de la valeur expérimentale donnée empiriquement par Balmer R_H =109677,6 cm^{-1}. Cependant, l'étude du mouvement autour du centre de gravité du système (électron-noyau) ou la masse de l'électron m est remplacée par μ appelée masse réduite du système définie par :

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_{noyau}} + \frac{1}{m_{électron}}$$

donne une valeur de R_H = 109677,70 cm^{-1}, très proche de la valeur expérimentale.

III. Spectre des ions hydrogénoïdes

On appelle ions hydrogénoïdes, des cations qui possèdent un seul électron et Z protons. Exemple : He^{+} ; Li^{++} ; Be^{+++}…

Le calcul du rayon, de l'énergie et de la vitesse de l'électron d'un ion hydrogénoïde sur une orbite n nous mène aux expressions suivantes:

$$r_n = \frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi m e^2 Z} \times n^2 \qquad \text{ou} \qquad r_n = a_0 \frac{n^2}{Z} = 0{,}529 \times \frac{n^2}{Z} \quad (\mathring{A})$$

$$V_n = \frac{Z e^2}{2h\varepsilon_0} \times \frac{1}{n} \qquad \text{ou} \qquad V_n = V_0 \frac{Z}{n} = 2{,}19.10^6 \times \frac{Z}{n} \quad (\text{m/s})$$

$$E_n = \frac{-mZ^2e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} \times \frac{1}{n^2} \qquad \text{ou} \qquad E_n = E_1 \frac{Z^2}{n^2} = -13{,}6 \frac{Z^2}{n^2} \quad (\text{eV})$$

Ces formules peuvent être retrouvées en remplaçant dans celles de l'atome d'hydrogène, la charge du noyau (+ e) par (+Ze) .

Les nombres d'ondes des séries observées dans le spectre des ions hydrogénoïdes sont données par :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H Z^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad .$$

IV. Insuffisance du modèle de Bohr

Une étude plus fine du spectre d'émission de l'atome d'hydrogène a montré que la plupart des raies correspondaient en fait à un ensemble de raies de λ très voisines. Ainsi en 1928, Paul Dirac montra que la raie rouge à 656 nm correspondait en fait à un doublet à 656, 272 et 656,285 nm.

La théorie classique de Bohr utilise arbitrairement le concept de la quantification. Elle ne considère que des orbites circulaires, définies par un nombre quantique n, qui sont incapables d'expliquer le dédoublement des raies spectrales observées lors de l'application d'un champ magnétique intense (effet Zeeman) ou d'un champ électrique intense (effet Starck) au tube émetteur contenant H_2.

V. Modèle de Sommerfeld

Sommerfeld a amélioré le modèle de Bohr en supposant des orbites elliptiques en plus des orbites circulaires. Ceci a permis toutefois d'expliquer le dédoublement des raies spectrales et les spectres d'émission d'un certain nombre d'atomes légers.

Sommerfeld en plus du nombre quantique principal **n**, a introduit d'autres nombres quantiques ℓ et m .

- L'énergie de l'électron et la taille du nuage électronique sont déterminées par la grandeur **n :** n = 1, 2, 3, 4, …etc. comme dans le modèle de Bohr. Plus **n** est élevé plus la taille de l'orbitale et l'énergie sont importantes.

- Le nombre ℓ définit les sous niveaux énergétiques qui sont au nombre de n (ℓ = 0, 1, 2, 3 , , n - 1). Pour une même valeur de n, il y'a **n** sous niveaux énergétiques.

- En présence d'un champ magnétique, l'orientation spatiale du plan de l'ellipse n'est pas quelconque. Elle est quantifiée par **m.**
  Pour une valeur de ℓ , $m = -\ell, -\ell+1, -\ell+2, ..., 0, ...\ell-2, \ell-1, \ell$.

VI. Conclusion

Le modèle de Bohr recouvre une réalité physique fondamentale mais ne permet pas d'expliquer tous les résultats expérimentaux. Cette théorie même complétée par celle de Sommerfeld ne parvient pas à interpréter les spectres des atomes lourds. Ce modèle est abandonné et remplacé par le modèle quantique (ou ondulatoire).

Modèle quantique de l'atome

Le modèle de Bohr étudié au chapitre précédent basé sur la mécanique classique ne permet pas de décrire correctement le comportement des atomes. Le début du 20ème siècle a vu naître une nouvelle théorie mécanique appelée mécanique ondulatoire ou mécanique quantique capable d'étudier des systèmes microscopiques.

I. Hypothèse de Louis de Broglie

En 1924 Louis de Broglie (prix Nobel 1929) émet l'hypothèse que la dualité onde – corpuscule est une propriété générale de la physique et qu'à toute particule en mouvement est associé une onde dite "onde associée" de longueur d'onde λ :

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad \text{ou} \quad \lambda = \frac{h}{mV}$$

où m, V: masse et vitesse de la particule .

Cette onde a les caractéristiques mathématiques d'un mouvement périodique, mais n'a pas de réalité physique. Elle n'est pas équivalente à une onde traditionnelle car elle ne transporte pas d'énergie, à l'inverse de l'onde électromagnétique. Il s'agit d'une grandeur purement quantique.

La loi de De Broglie permet de retrouver la condition de quantification utilisée par Bohr :

$$\left\{\begin{array}{l}\text{Condition de quantification: } mV \times 2\pi r = nh \\ \text{Relation de Louis De Broglie: } P = \dfrac{h}{\lambda}\end{array}\right\}$$

on aura directement: $2\pi r = n\lambda$, soit un multiple entier d'onde d'électron λ.

Exemple : Calculer les longueurs d'onde λ associées aux particules suivantes :

- ***particule macroscopique:*** Balle de tennis, de masse 0,05 kg et de vitesse 40 m/s.

$$\lambda = \frac{h}{m.V} = \frac{6{,}625 \;.\; 10^{-34}}{0{,}05 \times 40} = 3{,}3\ 10^{-34}\text{m.}$$

Cette valeur (19 fois plus faible que la taille d'un noyau atomique). Elle ***n'a aucun sens.***

- ***particule microscopique:*** Électron de masse = 9.10^{-31} kg et de vitesse 10^7 m. s^{-1}

$$\lambda = \frac{h}{m.V} = \frac{6{,}625 \;.\; 10^{-34}}{9.10^{-31} \times 10^7} = 0{,}736.10^{-10}\text{m.}$$

Valeur tout à fait mesurable et correspond à la longueur d'onde λ des Rayons X.

II. Principe d'incertitude d'Heisenberg

II.1.Enoncé

La position x et la quantité de mouvement p d'une particule ne peuvent être déterminées simultanément avec plus de précision que celle donnée par:

$$\Delta x \times \Delta p \geq \frac{h}{2\pi} = \hbar$$

Cette relation admet une relation équivalente :

$$\Delta E \times \Delta t \geq \frac{h}{2\pi}$$

Avec
Δx : incertitude sur la position
Δp : incertitude sur la quantité de mouvement;
Δ E : incertitude sur la mesure de l'énergie,
Δ t : durée de la mesure de l'énergie ,
h : constante de Planck ;

Les notions classiques de la position ou de la vitesse ou d'une façon générale de la trajectoire d'une particule se trouvent rejetées, par conséquent le concept de particule est remis en cause par la mécanique quantique. Ce principe donne une délimitation entre l'aspect corpusculaire et l'aspect ondulatoire. Cette constatation sera illustrée à travers les exemples suivants :

II.2. Applications

1- Objet macroscopique : Pour une voiture de masse de 1 tonne et de vitesse de 100 km/h à 0,001 km/h d'incertitude, l'incertitude sur la position est de $3,8 \times 10^{-34}$m. Ceci n'a donc aucune conséquence pratique à notre échelle.

2- Objet microscopique : Un atome d'hydrogène H a une incertitude sur sa vitesse de 1 cm/s. Sa masse est de 1 u.m.a. L'incertitude sur sa position est de $0,063.10^{-4}$ m $\Rightarrow$ Imprécision énorme comparée à la taille d'un atome (10^{-10} m).

Un électron a une incertitude sur la vitesse de 100 m /s, donc l'incertitude sur sa position est de $0,115.10^{-4}$ m. Valeur très supérieure au rayon de Bohr.

3- Le rayon de Bohr est connu à 0,005 nm près soit une précision de 10 %. L'incertitude sur la vitesse est de $2.32.10^{7}$ m/s. Notons que la vitesse de l'électron de l'atome de Bohr, à l'état fondamentale, est de V = $2,2.10^{6}$ m/s.
On trouve une incertitude sur la vitesse au moins cinq fois plus grande que la vitesse elle même, d'où l'insuffisance du modèle de Bohr.
On ne peut donc connaître simultanément la position et la quantité de mouvement d'une particule, mais on peut les mesurer séparément avec toute précision désirée.

II.3. Conclusion

Les exemples précédents montrent que si la masse m est grande, le produit des incertitudes peut être très petit. C'est le cas pour tous les phénomènes qui se produisent à notre échelle et qui font l'objet de la mécanique classique. Mais si m est la masse d'un électron, on ne peut plus ignorer les deux termes Δx et ΔV . Ceci conduit à la conception probabiliste de l'électron et nous permet de passer de la notion de trajectoire à la notion de probabilité de présence. On peut donc associer à l'électron une onde de De Broglie qui sera

décrite par une fonction mathématique ψ appelée fonction d'onde (ou orbitale) solution de l'équation de Scrödinger .

III. L'équation de Schrödinger (Nobel 1933)

III.1. Cas de l'atome d'hydrogène

C'est l'équation d'onde, d'une particule, qui correspond à des états stationnaires. Elle permet de :
1- relier l'énergie de la particule à sa fonction d'onde,
2- régir l'évolution dans l'espace de la fonction d'onde,
3- de trouver, ou d'estimer, la valeur de l'énergie E de la particule étudiée, dans un état donné (électron lié à un atome ou atome lié à une molécule…)
4- déterminer la structure des atomes et des molécules.

III.1.1. Equation

L'équation de Schrödinger relative aux états stationnaires traduit la conservation de l'énergie du système :

$$\frac{-\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}\right)+E_p\psi = E_t\psi$$

Soit :

$$\boxed{\frac{-h^2}{8\pi^2 m}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}\right)-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\psi = E_t\Psi}$$

Où ψ(x, y, z) décrit le comportement de la particule soumise à des forces représentées par leur énergie potentiel E_p et dont l'énergie totale est E_t.

Avec $E_p = \frac{-e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$ et $\hbar = \frac{h}{2\pi}$

L'équation de Schrödinger peut être écrite sous une forme simplifiée en remplaçant $\frac{-h^2}{8\pi^2 m}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}\right)-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\psi$ par la lettre H représentant l'opérateur Hamiltonien, qui est l'opérateur énergie totale et $\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}$ par Δ :opérateur Laplacien telle que:

$$H = -\frac{h^2}{8\pi^2 m}\Delta - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} = \frac{-\hbar^2}{2m}\Delta + E_p$$

Soit :

$$\boxed{H\psi = E\psi}$$

III.1.2 Remarques

- L'équation de Schrödinger ne contient pas de variables discontinues et ne donne naissance qu'à des fonctions d'onde continues.
- Elle n'admet de solution exacte que pour l'atome d'hydrogène et les ions hydrogénoïdes, en raison de l'absence de répulsion inter électronique.
- La probabilité de trouver l'électron au point M(x, y, z) est indépendante du temps ; on considère $\psi(M)$.
- La résolution de cette équation pour des états stationnaires d'un électron de l'atome, permet de déterminer les fonctions d'onde ψ appelées fonctions propres auxquelles correspondent des valeurs propres de l'énergie de l'électron.

III.2. Densité de probabilité de présence de l'électron

III.2.1. Définition

La probabilité élémentaire dP de trouver l'électron dans un volume élémentaire dV = dx.dy.dz est déterminée à partir du carré de la fonction d'onde en un point de l'espace de coordonnées x, y, z.

$$dP = |\psi|^2 \times dV$$

Où :

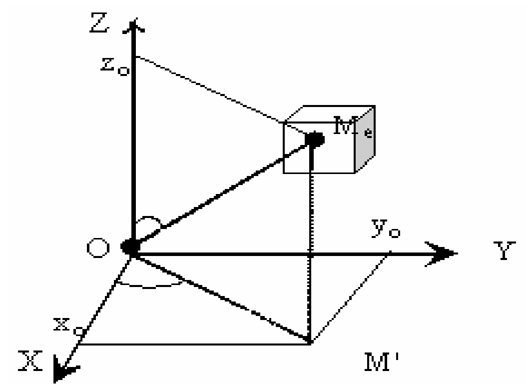
$\psi = f(x, y, z,)$: Fonction d'onde de la particule.

$|\psi|^2 = \psi\psi^*$: Densité de probabilité de présence de l'électron à t, x, y, z ;

ψ^* : Imaginaire conjugué de ψ *;*

Le rapport $\frac{dP}{dV} = |\psi|^2$ est appelé densité de probabilité de présence de l'électron au point considéré. Ainsi, la somme de toutes les probabilités élémentaires dans un volume quelconque V permet de calculer la probabilité de présence dans le volume considéré:

$$p = \int_v dP = \int_v |\psi|^2 dV$$



III.2.2. Condition de normalisation

La probabilité de trouver l'électron dans tout l'espace est égale à 1 : C'est la condition aux limites.

$$\int_{espace} dP = 1$$

Pour un électron à l'état fondamental où sa durée de vie est infinie, son amplitude est donc constante en un point donné quelque soit le temps ; l'onde est dite stationnaire.

III.3. Résolution de l'équation de Schrödinger

III.3.1. Expression en coordonnées cartésiennes

L'équation de Schrödinger pour l'atome d'hydrogène et des ions hydrogénoïdes sera donnée en faisant l'approximation que le noyau constitue le centre de gravité du système où il est immobile, ce qui revient à négliger son énergie cinétique, du fait que la masse du noyau est deux mille fois plus importante que celle de l'électron (Approximation de Born Oppen – Heimer).

L'énergie cinétique de l'atome se réduit donc à celle de l'électron ; il lui est associé l'opérateur :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta$$

L'énergie potentielle de l'atome, de nature purement électrostatique s'écrit en fonction de la distance *r* de l'électron au noyau :

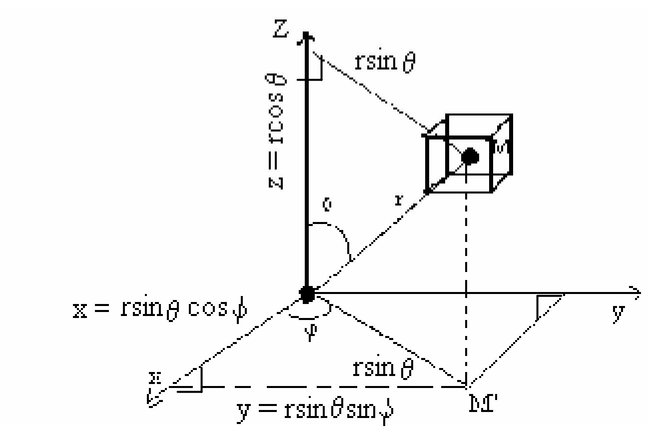
$$E_p = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{r}$$

L'opérateur associé est la multiplication par E_p. L'équation de Schrödinger, en système international et en coordonnées cartésiennes est :

$$\frac{-\hbar^2}{2m}\Delta\psi(x,y,z) - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{\sqrt{x^2+y^2+z^2}}\psi(x,y,z) = E\psi(x,y,z)$$

Cette équation est résolue en utilisant les coordonnées sphériques adaptées à la symétrie du système car l'énergie potentielle du système est d'origine électrostatique et ne fait intervenir que la distance noyau/électron: ($E_p = E_p(r)$). Le système est donc confiné dans un champ central et possède une symétrie sphérique.

III.3.2. Passage aux coordonnées sphériques



Pour couvrir l'espace entier, il suffit que : $\begin{cases} r \geq 0\,; \\ 0 \leq \theta \leq \pi\,; \\ 0 \leq \varphi \leq 2\pi \end{cases}$

Les relations entre les coordonnées cartésiennes et les coordonnées sphériques sont:

$$x = r\sin\theta\cos\varphi \;;\; \mathrm{y} = \mathrm{r}\sin\theta\sin\varphi \;;\mathrm{z} = \mathrm{r}\cos\theta$$

$$\mathrm{r}^2 = \mathrm{x}^2 + \mathrm{y}^2 + \mathrm{z}^2 \quad \text{et} \quad \mathrm{dV} = \mathrm{r}^2\sin\theta\, dr \times d\theta \times d\varphi$$

Avec

r: distance à l'origine (longueur de la distance OM),
θ : angle de OM avec l'axe OZ,
φ : angle de projection de OM dans les plans xOy avec l'axe Ox.

On trouve alors que ψ peut s'exprimer comme le produit de trois fonctions dépendant chacune d'une seule variable:

$$\psi(r,\theta,\varphi) = R(r) \times \theta(\theta) \times \phi(\varphi)$$

Le sens probabiliste de ψ et les implications mathématiques qui en découlent (carré sommable, dérivabilité, détermination unique en chaque point de l'espace) imposent au choix des différentes fonctions R, θ, ϕ des restrictions qui se traduisent par l'existence de paramètres appelés nombres quantiques notés n, ℓ et m_ℓ . La fonction ψ solution de l'équation de Schrödinger prend la forme suivante :

$$\psi_{n,l,m_\ell}(r,\theta,\varphi) = R_{n,l}\,(r) \times \theta_{l,|m_\ell|}\,(\theta) \times \phi_{m_\ell}\,(\varphi)$$

Avec

$R_{n,\ell}$ (r) : Partie radiale de la fonction ψ . Elle ne dépend que de r .

$\theta_{\ell,|m_\ell|}(\theta) \times \phi_{m_\ell}(\varphi) = Y_{\ell,m_\ell}(\theta,\varphi)$: Partie angulaire de la fonction d'onde ψ. Elle dépend de θ *et de* φ .

n, ℓ , et m_ℓ : Nombres quantiques.

III.4. Nombres quantiques

L'état quantique de l'électron dans un atome est caractérisé par trois nombres quantiques : n, ℓ , m_ℓ. A tout groupe de ces trois nombres correspond une seule fonction d'onde bien définie et des valeurs uniques des paramètres mécaniques : E_t, $\|\vec{L}\|$ et $\overline{L_Z}$.

III.4.1. Nombre quantique principal n

C'est un nombre entier positif : n = 1, 2, 3,… etc. Il définit la couche électronique. Les couches sont désignées par un symbole :

Valeurs de n	1	2	3	4	5	6	7
Couche ou orbite	K	L	M	N	O	P	Q

III.4.2. Nombre quantique secondaire ou azimutal ℓ

Ce nombre caractérise la sous-couche (ou le sous niveau) occupée par l'électron. Il définit la forme du volume dans lequel se trouve l'électron, c'est-à-dire la forme des orbites.
ℓ est un entier tel que: $0 \le \ell \le n-1$ soit n valeurs différentes.

Selon la valeur de ℓ on donne un nom à la sous couche désignée par une lettre minuscule telle que :

Valeurs de ℓ	0	1	2	3	4	...
Sous couche ou orbitale	s	p	d	f	g	…

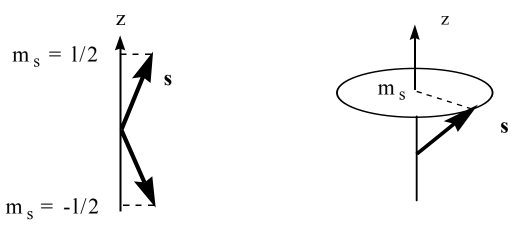
Les sous niveaux nous renseignent sur la forme des orbitales atomiques (s, p, d,…etc.).

III.4.3. Nombre quantique magnétique m_ℓ ou m

C'est un nombre ***entier qui peut être nul*** : $-\ell \le m_\ell \le +\ell$ soit $2\ell + 1$ valeurs différentes de $\mathbf{m}_\ell$ (c'est-à-dire cases quantiques). Ce nombre définit le nombre d'orientation dans l'espace que peut prendre l'électron lorsqu'il est soumis à l'action d'un champ magnétique. Il caractérise la ***case quantique occupée par l'électron***.
Pour symboliser les différentes formes de l'orbite, on utilise une case quantique représentée par un rectangle ☐ . Il y'a autant de rectangles qu'il y a de valeurs possibles de m_ℓ.

III.5. Le spin

Diverses expériences montrent que l'électron possède un ***moment magnétique intrinsèque*** et donc un moment cinétique propre : *spin* **s de valeur** $\frac{1}{2}$. On postule donc qu'il existe une valeur maximale, de la projection de ***s*** sur l'axe *OZ* qu'on appelle nombre quantique m_s ou nombre de spin qui ne peut prendre que deux valeurs $+\frac{1}{2}$ et $-\frac{1}{2}$.



La fonction d'onde complète d'un électron de l'atome d'hydrogène est obtenue en multipliant la fonction dépendant des coordonnées d'espace ψ_{n,l,m_ℓ} par la fonction de spin appropriée $m_s = \pm\frac{1}{2}$, qui en l'absence de champ magnétique, ont la même énergie.
On représente symboliquement ce nombre de spin par:

- une flèche vers le haut (↑): un électron dans l'état de spin $s = +\frac{1}{2}$ et par
- une flèche vers le bas (↓): un électron dans l'état de spin $s = -\frac{1}{2}$.

Par convention, l'électron de spin $+\frac{1}{2}$ (↑) soit placé à gauche et l'électron de spin $-\frac{1}{2}$ (↓) soit placé à droite ↓↑ .

III.6. Degré de dégénérescence

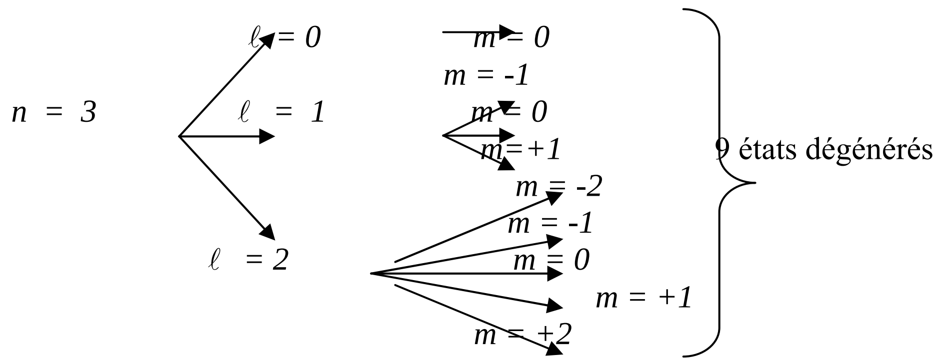
Pour une valeur de l'énergie correspondante à une valeur de n ($n \neq 1$), il existe plusieurs fonctions d'onde associées à l'électron donc plusieurs états possibles ayant la même énergie. On dit que la valeur de l'énergie correspondante à ces états est dégénérée.

Pour une même sous couche les orbitales atomiques, qui sont au nombre de *$2\ell+1$,* ont la même valeur d'énergie.

On montre que pour l'atome à un électron, le degré de dégénérescence du niveau *n* est n^2. On les dénombre à partir des inégalités :

$$-\ell \leq m_\ell \leq +\ell\ ; \quad 0 \leq \ell \leq n-1\ ; \qquad n \geq 0$$

, le degré de dégénérescence est $3^2 = 9$. $-\ell \leq m_\ell \leq +\ell$; $0 \leq \ell \leq 2$ ***Exemple :*** Pour n = 3 ;



III.7.Nomenclature des états

On désigne un état particulier (ou une orbitale) de l'électron par la valeur du nombre quantique n accompagnée par une lettre minuscule reliée à la valeur du nombre quantique azimutal ℓ : *ns, np, nd,….*

La valeur du nombre quantique *m* est spécifiée en indice qui est fonction de la symétrie des orbitales. On a ainsi :

$$\psi_{n,\ \ell,m}(r,\theta,\varphi) = \text{orbitale : n(lettre)}_m$$

Pour une couche bien définie *n* :

- Lorsque *ℓ =1, m = -1, 0, 1.* A ces trois valeurs de *m* sont associées les symboles x, y et z. On a ainsi les trois orbitales *np_x, np_z, np_y* qu'on représente par trois cases quantiques dégénérées: □□□. Les fonctions d'onde associées à ces trois états sont respectivement :

$$\psi_{n,1,-1};\ \psi_{n,\ 1,0} \text{ et } \psi_{n,1,0}$$

- Lorsque ℓ = 2, m = -2, -1, 0, 1, 2. Aux cinq valeurs de m sont associées les symboles xy, yz, xz, x^2-y^2, z^2. On parlera donc d'orbitales nd_{xy}, nd_{yz}, $nd_{xz,}$ nd_{x2-y2}, nd_{z2} et qu'on représente par cinq cases quantiques dégénérées □□□□□ . Les fonctions d'onde associées à ces états sont:

$$\psi_{n,2,-2};\ \psi_{n,2,-1};\ \psi_{n,2,0}\ ;\ \psi_{n,2,1} \text{ et } \psi_{n,2,2}.$$

Exemples

‣ Orbitale $2\,p_{-1\,1}$: Cette fonction représente la sous couche p *(ℓ = 1)* de la couche L (n = 2) et l'électron est dirigé vers l'axe (m_ℓ = -1).

‣ $\psi_{3,2,0}$: Cette fonction constitue l'orbitale $3d_0$ ($m = 0$, orientation vers l'axe z: $3d_{z2}$)

III.8. Orbitales atomiques (O.A)

On appelle orbitale une ***fonction d'onde monoélectronique***, c'est-à-dire une fonction des coordonnées de position d'un seul électron. Elle décrit les propriétés d'un électron dans un environnement donné. ***Le mot orbitale désigne à la fois la fonction*** ψ ***et le volume correspondant à une certaine probabilité de présence maximale*** $\approx$ ***95 %*** **.**

III.8.1. Expressions mathématiques des solutions

Les expressions des solutions de l'équation de Schrödinger sont données par ordre d'énergie croissante et les constantes de normalisation sont regroupées pour les deux fonctions de la partie angulaire.

- ***A l'état fondamental : n = 1***, $\ell = 0$ et $m_\ell = 0$. Il n'existe qu'une seule fonction propre correspondant à cette énergie E_1.

Fonction	Orbitale	$R_{1,0}$	$\Theta_{0,0} \times \Phi_0$
ψ_{100}	***1s***	$\left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} 2e^{\frac{-r}{a_0}}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$

- ***Pour n = 2***: on rencontre un état d'énergie supérieure : $E_2 = -\frac{1}{8} = \frac{E_1}{4}$

Il lui est associé deux valeurs de ℓ, $\ell = 0$ et $\ell = 1$.

- Pour $\ell = 0$, $m_\ell = 0$; c'est la fonction *2s*

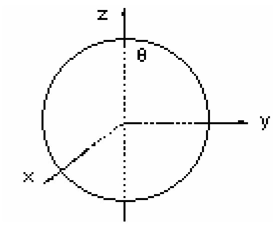
Fonction	***Orbitale***	***$R_{2,0}$***	$\Theta_{0,0} \times \phi_0$
ψ_{200}	**2s**	$\left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{\frac{-r}{2a_0}}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$

- Pour $\ell = 1$, il y a trois valeurs possible de m_ℓ: -1, 0 et +1, d'où trois fonctions 2*p*.

Fonction	***Orbitale***	$R_{2,1}$	$\Theta_{1,(-1,0,1)} \times \phi_{(-1,0,1)}$
ψ_{21-1}	$2P_X$	$\left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{2\sqrt{6}} \frac{r}{a_0} e^{\frac{-r}{2a_0}}$	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \sin\theta \cos\varphi$
ψ_{210}	$2P_Z$		$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \cos\theta$
ψ_{21+1}	$2P_Y$		$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \sin\theta \sin\varphi$

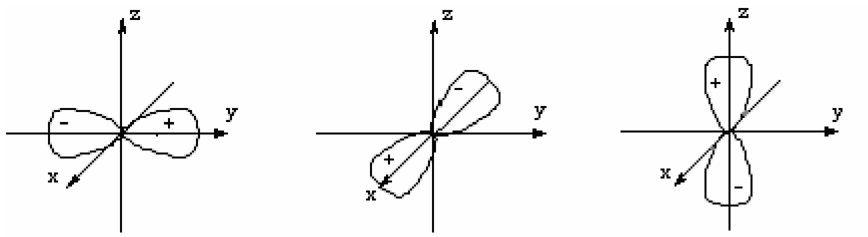
III.8.2. Représentations graphiques des O.A *ns* et *np*

Dans le cas d'une orbitale *ns,* Le volume correspondant à une probabilité de présence maximale est sphérique. La fonction d'onde décrivant l'électron dans son orbitale est $\psi_{n,0,0}$.
Comme $\ell = 0$, $\psi_{n,0,0}$ ne dépend ni de θ ni de φ mais elle dépend de r. Sa valeur est la même dans toutes les directions. La probabilité de présence est elle aussi indépendante de la direction. Les orbitales seront sphériques.



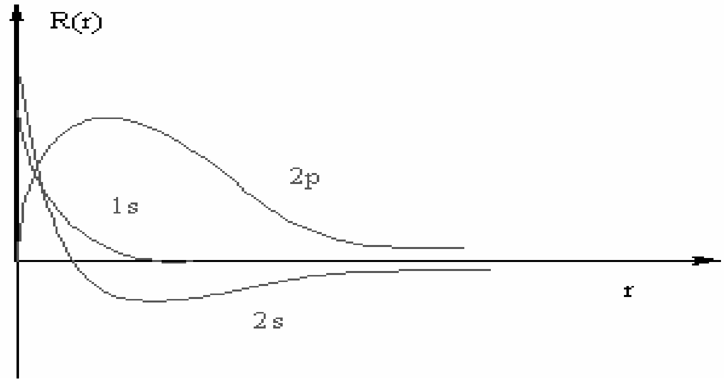
ns

Dans le cas des orbitales *np, nd, nf,…*etc., la fonction d'onde dépend des grandeurs angulaires $\theta\,(\theta)$ **et** $\boldsymbol{\phi\,(\varphi)}$. Cette dépendance angulaire est à l'origine du caractère directionnel de ces orbitales. La probabilité de présence prend des valeurs différentes en fonction de la direction. La symétrie de ces orbitales n'est plus sphérique. Elles possèdent une certaine forme géométrique qui leur est propre.
Pour représenter cette forme géométrique, on utilise le carré de leur partie angulaire. On obtient ainsi une enveloppe en forme de lobe qui correspond à une probabilité de présence de l'électron préalablement fixée.



np_y np_x np_z

La représentation de la partie radiale *R*(*r*) des orbitales ***1s, 2s et 2p*** en fonction de r est comme suit :



On peut également représenter R^2(r), ou encore $r^2R^2(r)$: grandeur proportionnelle à la *densité radiale* Dr = $\frac{dP}{dr}$.

IV. Cas des ions hydrogénoïdes

Comme pour l'atome d'hydrogène, les fonctions d'onde pour l'électron des ions hydrogénoïdes ont une expression:

$$\psi_{n,l,m_\ell}(r,\theta,\varphi) = R_{n,l} \times \theta_{l,m} \times \phi_m(\varphi)$$

Les nombres quantiques: n, ℓ et m_ℓ satisfont aux mêmes relations que pour l'atome d'hydrogène.

Les valeurs analytiques des orbitales atomiques d'un ion hydrogénoïde se déduisent de celle des orbitales de l'atome d'hydrogène en remplaçant a_0 par $\frac{a_0}{Z}$. Le facteur Z affecte la partie radiale et non la partie angulaire. Les orbitales ont donc une représentation analogue à celle proposée pour l'atome d'hydrogène. Seule la dimension de l'orbitale qui devient de plus en plus petite *lorsque Z croît du fait du terme exponentiel de la partie radiale.*

Les valeurs propres de l'énergie sont multipliées par Z^2 :

$$E_n = -\frac{mZ^2e^4}{8\varepsilon_0^2h^2} \times \frac{1}{n^2} = \frac{Z^2}{n^2} \times E_1$$

Avec

Z : numéro atomique de l'ion hydrogénoïde et
E_1 : énergie de l'atome d'hydrogène à l'état fondamental.

Pour une même valeur de n, l'électron d'un ion hydrogénoïde est plus fortement lié au noyau que celui de l'atome d'hydrogène.

V. Conclusion

La mécanique quantique décrit le comportement des objets microscopiques : atomes.

A chaque particule matérielle est associée une fonction d'onde dont le carré représente la probabilité de présence de la particule. Elle repose sur la résolution de l'équation de Schrödinger. Cette équation n'est rigoureusement résolue que dans le cas de l'atome d'hydrogène ou des ions hydrogénoïdes.

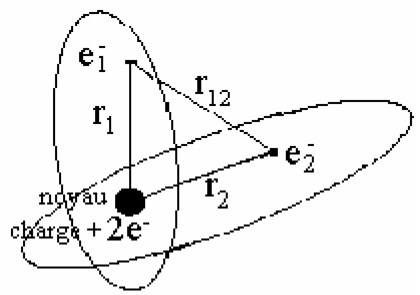
Les résultats obtenus pour l'hydrogène seront supposés généralisables aux atomes polyélectroniques.

Atomes polyélectroniques

Tous les atomes dans leur état stable ont plus d'un électron (+Ze protons et –Ze électrons) à l'exception de l'atome d'hydrogène. Chaque électron est soumis à la fois à l'attraction du noyau +Ze et à la répulsion des autres électrons.

I. Position du problème : exemple de l'atome à deux électrons

On se propose d'étudier le cas du premier atome stable à deux électrons : atome d'hélium Z = 2



On considère que le noyau est fixe dans l'espace (Approximation de Born Oppenheimer). La fonction d'onde ψ qui décrit ce système dépend des coordonnées des deux électrons; la position de l'électron i est repérée par les coordonnées sphériques $(r_i \ ,\theta_i \ ,\varphi_i)$ ou cartésiennes $(x_i \ , y_i \ , z_i)$.La solution générale de l'équation de Schrödinger est alors une fonction ψ de six variables. Son expression en coordonnées sphériques s'écrit comme suit:

$$\psi(1,2) = \psi\left(r_1 \ ,\theta_1 ,\varphi_1 ,r_2 \ ,\theta_2 ,\varphi_2\right)$$

L'énergie potentielle électrostatique du système (E_p) se compose de trois termes qui font intervenir les trois distances r_1, r_2, et r_{12} :

$$E_p = -\frac{2e^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{1}{r_1}+\frac{1}{r_2}\right)+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\times\frac{1}{r_{12}}$$

Avec

$-\frac{2e^2}{4\pi\varepsilon_0}\times\frac{1}{r_1}$: attraction noyau - électron 1.

$-\frac{2e^2}{4\pi\varepsilon_0}\times\frac{1}{r_2}$: attraction noyau - électron 2.

$\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\times\frac{1}{r_{12}}$: répulsion électronique.

L'équation de Schrödinger correspondant à ce système s'écrit de la façon suivante :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta\psi + E_p\psi = \mathrm{E}\psi$$

μ : masse réduite du système.

E : énergie totale

où : $$\underbrace{\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_1-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_1}\right)}_{h_1}\psi_1+\underbrace{\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_2-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_2}\right)}_{h_2}\psi_2+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}}\psi = E\psi$$

h_1 et h_2 sont les Hamiltoniens monoélectroniques pour lesquels on connaît déjà la solution. Les opérateurs H_i (i = 1, 2) n'agissent que sur les variables r_i , θ_i , φ_i ; donc ψ s'écrit sous la forme :

$$\psi=\psi_1(1)\psi_2(2)$$

où $\psi_1(1)$ et $\psi_2(2)$: fonctions d'onde monoélectroniques.

L'énergie E s'obtient en multipliant l'équation de Schrödinger ci-dessus à droite par ψ et en intégrant sur tout l'espace :

$$E=E_1+E_2+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\int_1\int_2\psi_1^*(1)\psi_2^*(2)\frac{1}{r_{12}}\psi_1(1)\psi_2(2)dv_1dv_2$$

Où

E_i: énergie monoélectronique (i = 1, 2) donnée par:

$$E_1=E_2=-\frac{me^4\times 4}{8\varepsilon_0^2h^2}\times\frac{1}{n^2}=-13{,}6\times\frac{4}{n^2}(eV)\ ;\quad (n = 1, \text{cas de He})$$

Le calcul de la valeur exacte de l'énergie nécessite la connaissance de l'intégrale de répulsion qui est difficile à calculer. Par contre, si on suppose que les interactions entre les deux électrons de l'atome d'hélium sont faibles on pourra négliger ce terme (approximation monoélectronique) et l'énergie de ces deux électrons sera alors:

$$E_{He}=E_1+E_2=-13{,}6\times\frac{Z^2}{n^2}-13{,}6\times\frac{Z^2}{n^2}=-2\times 4\times\frac{13{,}6}{1}=-108{,}8\ (eV)$$

Expérimentalement, E_{He} = -79,4 eV. La différence peut être expliquée par l'application de l'approximation monoélectronique. Donc, on est amené à utiliser d'autres approximations.

II. Approximation monoélectronique de Slater

Cette approximation consiste à regrouper les électrons d'un atome en un nuage autour du noyau tout en isolant un seul électron plus loin. Dans ce cas on peut calculer l'énergie de cet électron isolé car il est considéré comme seul. Le potentiel auquel il est soumis est un potentiel central moyen. Il est constitué par le potentiel du noyau corrigé par la présence des autres électrons. En effet, le nuage électronique fait écran entre le noyau et l'électron isolé, ce qui ramène au modèle de l'atome d'hydrogène et des ions hydrogénoïdes. Le potentiel dans lequel se trouve le $Z^{\text{ème}}$ électron est :

$$E_p(r)=\frac{Z^*e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

Z* : charge nucléaire effective relative à l'électron.

La charge effective à chaque moment n'est pas la même. Elle tient compte à la fois de l'attraction noyau-électron et des répulsions électron-électron (effets d'écran).

II.1. Effet d'écran

Dans l'approximation de Slater, on considère que l'attraction, entre le Z[ème] électron de l'atome et le noyau, est soumise à l'action d'un noyau dont le nombre de charge n'est plus Z électrons. La charge du noyau de l'atome devient alors une charge effective Z*. Cette charge qui est plus faible que la charge réelle du noyau, est obtenue en soustrayant du Z réel les effets d'écran des autres électrons :

$$Z^* = Z - \sigma_j \quad \text{avec} \quad \sigma_j = \sum_i \sigma_{ij}$$

Cette formule s'appelle ***l'attraction monoélectronique de Slater*** où :

σ_j : constante d'écran. Elle dépend de la position des (Z -1) i[èmes] électrons de l'atome par rapport au Z[ème] électron j.
σ_{ij} : constante d'écran pour chaque électron i qui exerce un effet d'écran sur un électron j.

*II.2. Calcul de la charge nucléaire effective Z**

Slater a énoncé les règles qui permettent d'exprimer la constante d'écran σ_{ij} pour chaque électron i qui exerce un effet d'écran sur un électron j.

- Si l'électron i est plus éloigné du noyau que j, son effet d'écran sur j sera très faible,
- Si l'électron i est plus proche du noyau que j, son effet d'écran sur j sera très important.

Ces règles reposent sur la démarche suivante :

1- Répartir les orbitales atomiques en plusieurs groupes classés dans l'ordre : *(1s)* (*2s, 2p) (3s, 3p) (3d) (4s, 4p) (4d) (4f) (5s, 5p)...*

2- Choisir l'électron pour lequel on cherche la charge effective. Tous les autres électrons apporteront une contribution partielle σ_{ij} à la constante d'écran totale σ. Cette contribution dépend :

- du type d'orbitale *(s, p), (d) ou (f)* de l'électron,
- de la couche électronique *n* de l'électron.

3- Calculer les coefficients d'écran σ_{ij} traduisant les effets d'écran exercés par les électrons appartenant au même groupe ou aux groupes inférieurs à partir du tableau ci-dessous :

Electron d'origine j	Contribution des autres électrons i					
	n - 2 *n - 3…*	*n -1*	*n*			*n + 1* *n + 2..*
			s, p	*d*	*f*	
s, p	*1*	*0,85*	*0,35*	*0*	*0*	*0*
d	*1*	*1*	*1*	*0,35*	*0*	*0*
f	*1*	*1*	*1*	*1*	*0,35*	*0*

N.B. La contribution à l'effet d'écran exercé sur un électron *1s* est : σ **ij = 0,31**. Cette valeur montre qu'un électron *1s* est très proche du noyau et aucun électron ne fait écran entre lui et le noyau.

II.3. Exemple de calcul de charge effective

La répartition des orbitales atomiques de l'azote $_7N$ est : $1s^2\ 2s^2\ 2p^3$. On peut l'écrire sous la forme : $|(1s)^2|$, $|(2s^2, 2p^5)|$.
Un électron de la couche externe *(2s, 2p)* a donc comme électrons d'écran :

- 4 électrons *(s, p)* de la couche n : σ ij = 0,35
- 2 électrons s de la couche n-1: σ ij = 0,85. On en déduit :

σ ij = (2 × 0,85) + (4 × 0,35) = 3,10 Donc la charge effective :

$$Z^* = Z - \sigma_{ij} = 7 - 3,1 = 3,9$$

III. Application au calcul de l'énergie d'atomes légers non-hydrogénoïdes

III.1. Généralités

Pour un atome hydrogénoïde de numéro atomique Z, l'énergie se calcule par :

$$E = -13,6 \times \frac{Z^2}{n^2} \quad (\text{ eV})$$

Pour un atome à plusieurs électrons, l'énergie dépend à la fois de ***n*** et ℓ puisque les valeurs de l affectent celles de Z*. Chaque électron contribue à une énergie E_i telle que :

$$E_{i_{(n,\ell)}} = -13,6 \times \frac{Z_i^{*2}}{n^2} \quad (\text{eV})$$

L'énergie totale de l'atome est la somme de la contribution de chaque électron i telle que :

$$E_t = \sum_{i=1}^{i=n} E_i$$

Avec n : nombre d'électrons.

En conséquence, les états ***de mêmes n et de*** ℓ ***différents ne présentent pas la même énergie*** : il y'a une levée partielle de la dégénérescence des niveaux d'énergie de même n.

Les nombres quantiques ***n,*** ℓ***, m*** ont la même signification que pour l'atome d'hydrogène:

$$\boldsymbol{n} \text{ (entier)} > \mathbf{0}\ ; \quad 0 \le \ell \le n-1\ ;\ -\ell \le m_\ell \le +\ell$$

Les orbitales atomiques :

- gardent les mêmes symétries, sphériques pour s et directionnelles pour les autres,
- gardent les mêmes surfaces nodales,
- ne gardent pas les mêmes dimensions à cause de la valeur de Z* qui est inférieure à Z.
- seules celles ayant les mêmes valeurs de ***n*** et de ℓ qui restent dégénérées.

III.2. Exemple : calcul de l'énergie de l'atome de lithium

Le lithium $_3Li$ a pour répartition électronique $1s^2 2s^1$. L'électron *2s* a pour charge effective :

$Z_1^* = 3 - (2 \times 0,85) = 1,3$. Son énergie est : $E_1 = -13,6 \times \frac{1,3^2}{2^2} = -5,75$ eV

Un des électron *1s* a pour charge effective : $Z_2^* = 3 - (1 \times 0,31) = 2,69$. Son énergie est :

$E_2 = -13,6 \times \frac{2,69^2}{1^2} = -98,41$ eV. L'énergie totale est donc :

$$E = E_1 + 2 \times E_2 = -5,75 - 2 \times 98,41 = -202,57 \text{ eV}$$

De ce calcul on peut déduire les trois énergies d'ionisation du lithium.

IV. Configurations électroniques d'un édifice monoatomique

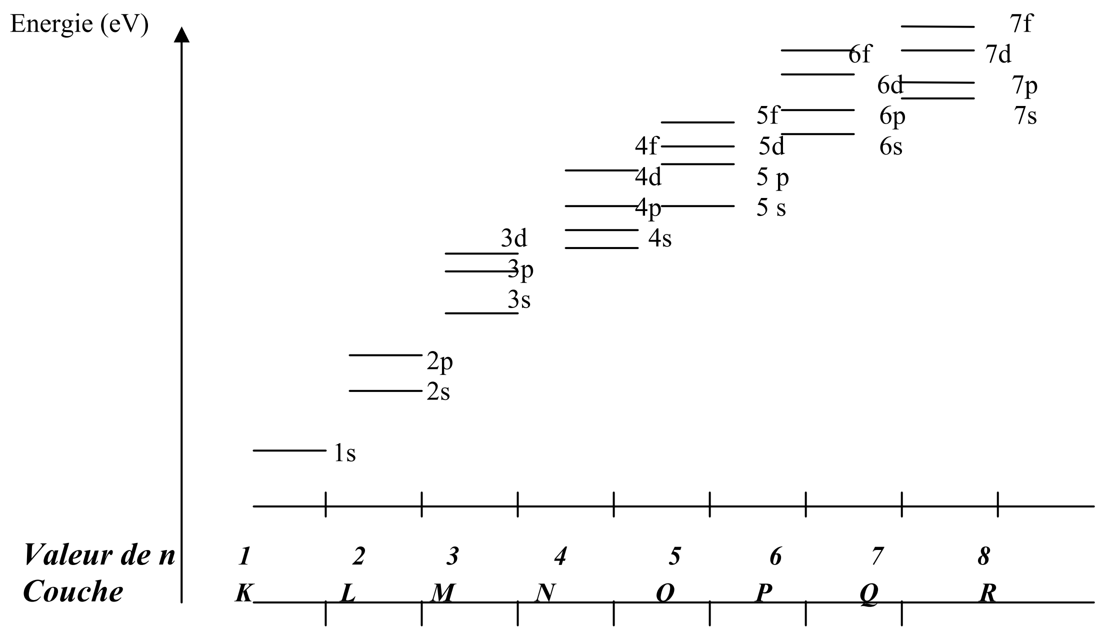
Etablir la configuration électronique d'un atome ou d'un ion monoélectronique dans un état donné consiste à indiquer la répartition, dans cet état, des *Z* électrons dans les différentes spins orbitales monoélectroniques ***1s 2s 2p,…etc.,*** le nombre d'électrons étant noté sous forme d'exposant.

Exemple : 1s² signifie que deux électrons sont décrits par l'orbital ***1s*** . Autrement dit, deux électrons occupent l'O.A. ***1s.***

Le remplissage des cases quantiques ou orbitales atomiques doit impérativement respecter les quatre règles suivantes.

IV.1. Principe de stabilité

L'état de plus basse énergie d'un atome (ou d'un système) polyélectronique est son état fondamental ; les états d'énergie supérieure sont des états éxcités.

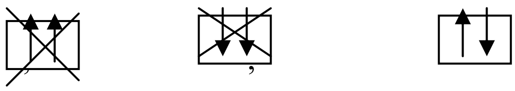


Conséquence pratique : ***1s 2s 2p 3s 3p 3d 4s 4p 4d 4f 5s 5p 5d 5f….***

IV.2. Principe d'exclusion de Pauli

Deux électrons d'un même atome ne peuvent avoir leur quatre nombres quantiques identiques: n, ℓ, m_ℓ et m_s.

Conséquence pratique:



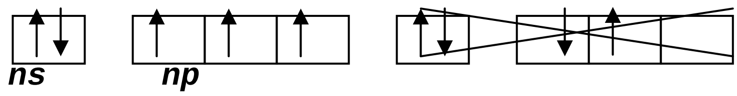
Dans une même case n, ℓ, m sont fixés. On ne peut placer que deux électrons au maximum avec leur nombre quantique de spins opposés.

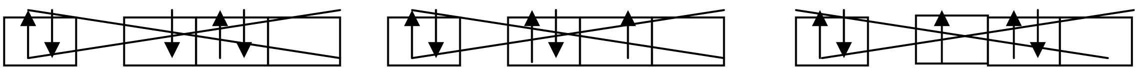
IV.3. Règle de Hund

Dans l'état fondamental, lorsque plusieurs orbitales atomiques dégénérées sont libres, les électrons se placent de façon à en occuper le plus grand nombre possible. Les électrons occupent ces orbitales dégénérées avec des moments de spins positifs (parallèles) avant de se placer avec des spins contraires.

L'état fondamental est donné par un maximum de spins parallèles. On occupe donc un maximum d'orbitales avant de les saturer.

Conséquence pratique:





IV.4. Règle de Klechkowski

L'ordre de remplissage des couches et des sous couches s'effectue par valeurs croissantes du couple **(n + ℓ).** Si deux ou plusieurs couples **(n + ℓ)** conduisent à la même valeur, ils seront classés par ordre de **n** croissant.

Représentation de la règle de klechkowski : On écrit les diverses couches et sous couches dans un tableau. Chaque ligne a une valeur de n et chaque colonne a une valeur ℓ. Le remplissage se fait selon les diagonales.

n \ ℓ	0	1	2	3	4
1	1s				
2	2s	2p			
3	3s	3p	3d		
4	4s	4p	4d	4f	
5	5s	5p	5d	5f	4g
6	6s	6p	6d	6f	5g
7	7s	7p	7d	7f	6g
8	8s	8p	8d	8f	7g

L'ordre de remplissage des sous couches quantiques est :

1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d 4p 5s 4d 5p 6s 4f 5d 6p 7s 5f 6d 7p

IV.2. Electrons de cœurs et électrons de valence

IV.2.1. Définitions

1- La couche de valence est la couche la plus externe de l'atome, occupée par des électrons. C'est elle qui fixe les propriétés chimiques.
Si une sous couche interne n'est pas totalement remplie; on considérera cette sous couche comme faisant partie de la couche de valence.

Exemple : Pour Z = 14, la configuration électronique correspondante est : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^4$

Les trois couches occupées par les électrons ne jouent pas un rôle équivalent.

2- Les gaz rares (ou nobles ou inertes) sont chimiquement stables et ont une configuration électronique de la couche périphérique ou de valence : $ns^2\ np^6$.

3- Pour décrire rapidement la configuration électronique d'un électron quelconque sans avoir à écrire toutes les couches et sous couches internes, on va écrire cette configuration sous la forme condensée.

(Configuration du Gaz rare) + (couche de valence)

Exemple

$_{33}As$: Z = 33 = 18 + 15 = 36-3; $\quad _{18}(AR)\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^3$

$_{48}Cd$: Z = 48 = 36 + 12; $\quad _{36}(Kr)\ 5s^2\ 4p^3$

$_{88}Ra$: Z = 88+2 ; $\quad _{86}(Rn)\ 7s^2$

$_{53}I$: Z = 36+17 = 54-1, $\quad _{36}(Kr)\ 5s^2\ 5p^5$

IV.2.2. Schéma de Lewis atomique

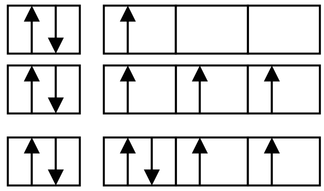
On représente simplement la couche de valence sous forme de schéma figurant les diverses cases quantiques de celle-ci et leur occupation ou non par des électrons.

Exemple

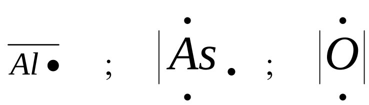
$_{13}Al$ Z = 13 = 10 + 3 $\quad _{10}(Ne)\ 3s^2\ 3p^1$

$_{23}As$ Z = 33 = 18 + 15 $\quad _{18}(Ar)\ 4s^2\ 3d^{10}3p^3$

$_{8}O$ Z = 8 $\quad _{2}(He)\ 2s^2\ 2p^4$



On figure les électrons par des points et les doublets d'électrons appariés par des tirets. Il est donc indispensable d'écrire d' abord le schéma sous forme de cases quantiques pour pouvoir écrire le schéma simplifié de Lewis.



Les schémas simplifiés de Lewis ne sont utilisés que pour les éléments ne comportant que des sous couches ***s*** ou ***p*** sur leurs couches de valence.

IV.2.3. Exceptions de la règle de klechkowski

Une sous couche vide, totalement remplie ou à moitié remplie confère une plus grande stabilité aux atomes.
Cette règle s'applique particulièrement aux configuration du type $(n\text{-}1)d^9ns^2$ (Cu, Ag et Au) et $(n\text{-}1)d^4\,ns^2$ (Cr, Mo) qui se transformeront respectivement en $(n\text{-}1)d^{10}ns^1$ et $(n\text{-}1)d^5ns^1$ (un électron de la sous couche ***s*** transite vers la sous couche ***d*** pour la compléter à 5 ou à 10 électrons: la configuration obtenue sera plus stable que la configuration initiale
Dans le cas des électrons de type ***f***, le niveau ***d*** reçoit d' abord un électron avant que le niveau ***f*** ne commence à se remplir.

Electron	***symbole***	***Configuration selon Klechkowski***	***Configuration réelle***
Chrome	$_{24}Cr$	$[Ar]3d^44s^2$	$[Ar]3d^54s^1$
Cuiore	$_{29}Cu$	$[Ar]3d^94s^2$	$[Ar]3d^{10}4s^1$
Niobium	$_{41}Nb$	$[Kr]4d^35s^2$	$[Kr]4d^45s^1$
Molybdène	$_{42}Mo$	$[Kr]4d^45s^2$	$[Kr]4d^55s^1$
Ruthénium	$_{44}Ru$	$[Kr]4d^65s^2$	$[Kr]4d^75s^2$
Rhodium	$_{45}Rh$	$[Kr]4d^75s^2$	$[Kr]4d^85s^1$
Palladium	$_{46}Pd$	$[Kr]4d^85s^2$	$[Kr]4d^{10}$
Argent	$_{47}Ag$	$[Kr]4d^95s^2$	$[Kr]4d^{10}5s^7$
Lanthanide	$_{57}Tn$	$[Xe]4f^16s^2$	$[Xe]5d^16\,s^2$
Cérium	$_{58}Ce$	$[Xe]4f^26s^2$	$[Xe]4f^15d^16s^2$
Gadolinium	$_{64}Gd$	$[Xe]4f^86s^2$	$[Xe]4f^75d^16s^2$
Platine	$_{78}Pt$	$[Xe]4f^{14}5d^86s^2$	$[Xe]4f^{14}5d^96s^1$
Or	$_{79}A4$	$[Xe]4f^{14}5d^96s^2$	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^1$
Actinium	$_{89}Ac$	$[Rn]5f^16d^07s^2$	$[Rn]6d^17s^2$
Thorium	$_{90}Th$	$[Rn]5f^26d^07s^2$	$[Rn]6d^27s^2$
Protactinium	$_{91}Pa$	$[Rn]5f^36d^07s^2$	$[Rn]4f^26d^17s^2$
Uranium	$_{92}U$	$[Rn]5f^46d^07s^2$	$4f^36d^17s^2$
Neptunium	$_{93}Np$	$[Rn]5f^56d^07s^2$	$4f^46d^17s^2$
Curium	^{96}Cm	$[Rn]5f^86d^07s^2$	$4f^76d^17s^2$

V. Conclusion

Le modèle simple de l'atome va nous conduire à la notion de la classification périodique et sera ensuite utilisé pour la description des principales propriétés chimiques.

Classification périodique des éléments chimiques

I. Classification périodique

La classification périodique, la plus élaborée et la plus complète, a été proposée en 1869 par Dimitri Mendeleïev, chimiste russe. A l'époque, seul 66 éléments chimiques qui ont été connus.

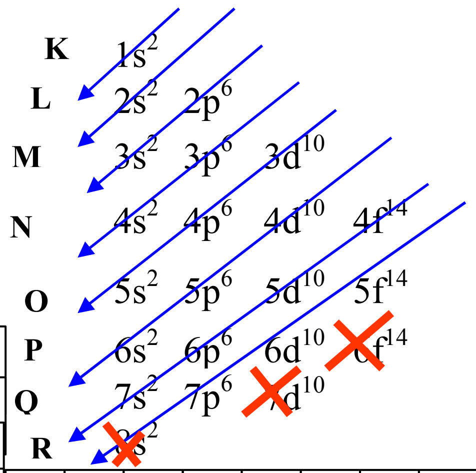
Mendeleïev a montré que les propriétés chimiques des éléments dépendaient directement de leur poids atomique et qu'elles étaient des fonctions périodiques de ce poids. Il a classé les éléments **par ordre croissant de leur masse atomique** rassemblés dans une même colonne, de telle sorte que les atomes ayant des propriétés semblables se trouvent l'un en dessous de l'autre, formant ainsi une **famille**. Ces éléments sont classés dans un tableau périodique constitué de lignes horizontales ou périodes en nombre de 7, et de rangés verticales ou colonnes en nombre de 18, qui rendent compte de leur structure électronique fondamentale. Il a laissé des cases vides, qui seraient remplies par la suite, au fur et à mesure de la découverte des éléments correspondants.

Actuellement (2005), il existe 115 éléments dont 92 sont naturels (de l'hydrogène à l'uranium exceptés deux : Technétium ${}_{43}Tc$ et Prométhium ${}_{61}Pm$), et le reste sont des éléments artificiels.

I.1. Principe de construction

Dans la classification périodique, les éléments sont rangés de gauche à droite par numéro atomique (Z) croissant en respectant de plus la règle de Kleckowski de telle sorte que :
Chaque période, comporte des éléments dont la couche externe correspond à la même valeur du nombre quantique principal (n). Elle débute par le remplissage de la sous couche s et s'achève toujours par celui de la sous-couche p correspondante (à l'exception de la première période), tout en suivant la règle de Klechkowski. Lorsque cette configuration est atteinte, la période est complète. Le dernier élément ainsi décrit étant un gaz rare de structure électronique ns^2np^6 . Cette configuration constitue la configuration de coeur de la période suivante.

n	**Structure électronique des éléments de la période n**	**Gaz rare**
1	ns^x avec $1 \leq x \leq 2$	${}_2He$
2	${}_2[He]ns^x np^y$ avec $1 \leq x \leq 2$ et $1 \leq y \leq 6$	${}_{10}Ne$
3	${}_{10}[Ne]ns^x np^y$ avec $1 \leq x \leq 2$ et $1 \leq y \leq 6$	${}_{18}Ar$
4	${}_{18}[Ar]ns^x(n-1)d^z np^y$ avec $1 \leq x \leq 2$; $1 \leq y \leq 6$ et $1 \leq z \leq 10$	${}_{36}Kr$
5	${}_{36}[Kr]ns^x(n-1)d^z np^y$ avec $1 \leq x \leq 2$; $1 \leq y \leq 6$ et $1 \leq z \leq 10$	${}_{54}Xe$
6	${}_{54}[Xe]ns^x(n-2)f^w(n-1)d^z np^y$ avec $1 \leq x \leq 2$; $1 \leq y \leq 6$; $1 \leq Z \leq 10$ et $1 \leq w \leq 14$	${}_{86}Rn$
7	${}_{86}[Rn]ns^x(n-2)f^w(n-1)d^z np^y$ avec $1 \leq x \leq 2$; $1 \leq y \leq 6$; $1 \leq z \leq 10$ et $1 \leq w \leq 14$	



Une ligne se commence avec s et se finit avec p

Valeur de Z

$1s^1$ 1	$1s^2$ 2																
$2s^1$ 3	$2s^2$ 4											$2p^1$ 5	$2p^2$ 6	$2p^3$ 7	$2p^4$ 8	$2p^5$ 9	$2p^6$ 10
$3s^1$ 11	$3s^2$ 12											$3p^1$ 13	$3p^2$ 14	$3p^3$ 15	$3p^4$ 16	$3p^5$ 17	$3p^6$ 18
$4s^1$ 19	$4s^2$ 20	$3d^1$ 21	$3d^2$ 22	$3d^3$ 23	$3d^4$ 24	$3d^5$ 25	$3d^6$ 26	$3d^7$ 27	$3d^8$ 28	$3d^9$ 29	$3d^{10}$ 30	$4p^1$ 31	$4p^2$ 32	$4p^3$ 33	$4p^4$ 34	$4p^5$ 35	$4p^6$ 36
$5s^1$ 37	$5s^2$ 38	$4d^1$ 39	$4d^2$ 40	$4d^3$ 42	$4d^4$ 42	$4d^5$ 43	$4d^6$ 44	$4d^7$ 45	$4d^8$ 46	$4d^9$ 47	$4d^{10}$ 48	$5p^1$ 49	$5p^2$ 50	$5p^3$ 51	$5p^4$ 52	$5p^5$ 53	$5p^6$ 54
$6s^1$ 55	$6s^2$ 55	**$5d^1$ 57**	$5d^2$ 72	$5d^3$ 73	$5d^4$ 74	$5d^5$ 75	$5d^6$ 76	$5d^7$ 77	$5d^8$ 78	$5d^9$ 79	$5d^{10}$ 80	$6p^1$ 81	$6p^2$ 82	$6p^3$ 83	$6p^4$ 84	$6p^5$ 85	$6p^6$ 86
$7s^1$ 87	$7s^2$ 88	**$6d^1$ 89**	$6d^2$ 104	$6d^3$ 105	$6d^4$ 106	$6d^5$ 107	$6d^6$ 108	$6d^7$ 109	$6d^8$ 110	$6d^9$ 111	$6d^{10}$ 112	$7p^1$	$7p^2$ 114	$7p^3$	$7p^4$ 116	$7p^5$	$7p^6$ 118

$4f^1$ 58	$4f^2$ 59	$4f^3$ 60	$4f^4$ 61	$4f^5$ 62	$4f^6$ 63	$4f^7$ 64	$4f^8$ 65	$4f^9$ 66	$4f^{10}$ 67	$4f^{11}$ 68	$4f^{12}$ 69	$4f^{13}$ 70	$4f^{14}$ 71
$5f^1$ 90	$6f^2$ 91	$6f^3$ 92	$6f^4$ 93	$6f^5$ 94	$6f^6$ 95	$6f^7$ 96	$6f^8$ 97	$6f^9$ 98	$6f^{10}$ 99	$6f^{11}$ 100	$6f^{12}$ 101	$6f^{13}$ 102	$6f^{14}$ 103

- Chaque colonne comporte des éléments ayant la même configuration électronique de valence et formant une famille. D'un point de vue chimique, cela leur confère des propriétés équivalentes.

Les 18 colonnes de la classification périodique sont réparties en 9 groupes suite au classement des colonnes dont les éléments ont même configuration électronique externe. 8 d'entre eux sont notés en chiffres romains I, II, III, …., VIII et le 9ième groupe est noté O (zéro).
Le chiffre romain représente le nombre d'électrons de valence.

- Le groupe O constitue les éléments chimiques des gaz rares (G.R) de configuration électronique de la couche périphérique ns^2np^6 .

- Les groupes allant de I à VII sont divisés chacun en deux sous groupes. Le premier est indexé de la lettre A et le second de la lettre B. On aura ainsi 14 sous groupes notés I_A, II_A, …..,VII_A et I_B, II_B,….., VII_B. Chacun de ces sous groupe correspond à une colonne donnée. Les lettres A et B indiquent la nature des électrons de valence.

  Groupe A : Remplissage de la sous-couche *s* ou *s* et *p*.
  Groupe B : Remplissage de la sous-couche *s* et *d*.

- Le groupe VIII est formé de trois colonnes voisines appelées triades. Ces éléments possèdent des propriétés physico-chimiques analogues dans le sens horizontal et vertical. Ils jouent un rôle très important en catalyse hétérogène.

Colonnes

période	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
	$\mathrm{I_A}$	$\mathrm{II_A}$	$\mathrm{III_{BA}}$	$\mathrm{IV_B}$	$\mathrm{V_B}$	$\mathrm{VI_B}$	$\mathrm{VII_B}$	VIII B A	VIII B	$\mathrm{VIII_B}$ A	$\mathrm{I_{BA}}$	$\mathrm{II_B}$	$\mathrm{III_A}$	$\mathrm{IV_A}$	$\mathrm{V_A}$	$\mathrm{VI_A}$	$\mathrm{VII_A}$	$\mathrm{O_A}$
K	$1s^1$																	$1s^2$
L	$2s^1$	$2s^2$											$2p^1$	$2p^2$	$2p^3$	$2p^4$	$2p^5$	$2p^6$
M	$3s^1$	$3s^2$											$3p^1$	$3p^2$	$3p^3$	$3p^4$	$3p^5$	$3p^6$
N	$4s^1$	$4s^2$	$3d^1$	$3d^2$	$3d^3$	$3d^4$	$3d^5$	$3d^6$	$3d^7$	$3d^8$	$3d^9$	$3d^{10}$	$4p^1$	$4p^2$	$4p^3$	$4p^4$	$4p^5$	$4p^6$
O	$5s^1$	$5s^2$	$4d^1$	$4d^2$	$4d^3$	$4d^4$	$4d^5$	$4d^6$	$4d^7$	$4d^8$	$4d^9$	$4d^{10}$	$5p^1$	$5p^2$	$5p^3$	$5p^4$	$5p^5$	$5p^6$
P	$6s^1$	$6s^2$	5d	$5d^2$	$5d^3$	$5d^4$	$5d^5$	$5d^6$	$5d^7$	$5d^8$	$5d^9$	$5d^{10}$	$6p^1$	$6p^2$	$6p^3$	$6p^4$	$6p^5$	$6p^6$
O	$7s^1$	$7s^2$	6d	$6d^2$	$6d^3$	$6d^4$	$6d^5$	$6d^6$	$6d^7$	$6d^8$	$6d^9$	$6d^{10}$	$7p^1$	$7p^2$	$7p^3$	$7p^4$	$7p^5$	$7p^6$

Triades

$4f^1$	$4f^2$	$4f^3$	$4f^4$	$4f^5$	$4f^6$	$4f^7$	$4f^8$	$4f^9$	$4f^{10}$	$4f^{11}$	$4f^{12}$	$4f^{13}$	$4f^{14}$
$5f^1$	$6f^2$	$6f^3$	$6f^4$	$6f^5$	$6f^6$	$6f^7$	$6f^8$	$6f^9$	$6f^{10}$	$6f^{11}$	$6f^{12}$	$6f^{13}$	$6f^{14}$

Remarques

- Si on connaît la place d'un élément dans la classification, on en déduit immédiatement la configuration électronique (et inversement).
- La configuration électronique de la couche périphérique des éléments de la :
  - * colonne 11 (Cu, Ag, Au) est $\mathbf{d^{10}\ s^1}$ et non $\mathbf{d^9\ s^2}$ **(**$\mathbf{d^{10}}$ sous-couche totalement remplie confère une grande stabilité à ces atomes**).**
  - * colonne 4 (Cr, Mo, W, Sg) est d^5 $\mathbf{s^1}$ et non $\mathbf{d^4\ s^2}$ (**$\mathbf{d^5}$** sous-couche à moitié remplie confère une grande stabilité à ces atomes**).**

I.2. Utilisation du tableau périodique

1- Détermination d'une configuration électronique d'un élément.

Exemple

Déterminer le numéro atomique de l'iode qui se trouve dans colonne **VIIA** et dans la **5**^{ième} période :

Colonne VIIA : C'est-à-dire il y'a 7 électrons de valence sur la couche périphérique formée des sous couche s et p .

5ième période : C'est-à-dire le numéro de la couche n est égal à 5.

La configuration électronique de cet élément sera alors : ${}_{36}[\mathrm{Kr}]5s^2 4d^{10} 5p^5$ ou ${}_{36}[\mathrm{Kr}]5s^2 5p^5$

Donc Z = 36 + 10 + 2 +5 = 53 soit une configuration électronique complète : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^5$

2- Trouver le numéro atomique d'un élément en fonction de sa place dans le tableau.

Exemple : Quel est le numéro atomique de l'argent sachant qu'il se situe dans la 5ième période et la 11ième colonne ?

La première ligne contient deux éléments, les 2ème et 3ème lignes contiennent 8 éléments, la 4ème contient 18 éléments puisque c'est à partir de cette période qu'on commence à remplir le bloc ″ d ″.

Dans ces 4 premières périodes, on range donc : 2 + 2*8 + 18 = 36 éléments.

11ème colonne : c'est-à-dire 11 éléments après le 36ème élément ⇒ 36 +11 = 47.

Conclusion : L'argent est le 47ème élément de la classification périodique. Comme cette classification en fonction de Z croissant, le numéro atomique de l'argent est :

$$Z = 47 \Rightarrow {}_{47}Ag$$

3- Trouver un élément à partir de sa configuration.

Exemple

Un élément a la configuration électronique suivante : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^2$. Quel est cet élément ?

Cet élément a un numéro atomique Z = 32 car la somme des électrons est égale à 32.

La configuration électronique de la couche périphérique est $4s^2 4p^2$ donc cet élément se trouve:

- dans la 4ème période car n = 4,
- dans une colonne A car la sous couche p n'est pas encore saturée.
- IVA car le nombre d'électrons de valence est de 4 (2 sur s et 2 sur p).
- 14ème colonne car la sous couche '3d'est saturée et les éléments de cette sous couche se situent dans la période 4 du tableau périodique : 10 + 4 = 14.

En résumé, cet élément se place dans le tableau périodique dans la 14ème colonne IVA et dans la 4ème période. Il correspond au Germanium.

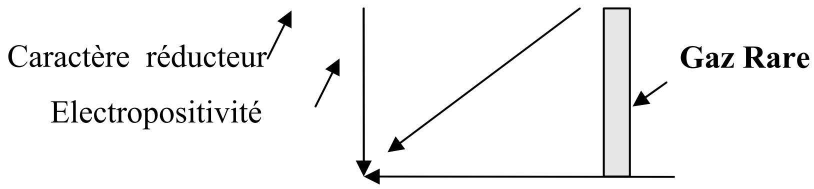
I.3. Description générale du tableau périodique

Les éléments de la classification périodique sont répartis en quatre blocs : *s, p, d,* et *f*.

I.3.1. Bloc s

Le bloc s comprend la famille des alcalins de configuration externe ns^1: (Li, Na, K …) et des alcalino-terreux de configuration externe ns^2: (Be, Mg, Ca, Sr, ..). Ces éléments ont un caractère métallique très marqué. Ils sont très électropositifs car ils ont une forte tendance à céder facilement leurs électrons pour acquérir la configuration du gaz rare qui les précède et donner un cation. D'où le caractère réducteur de ces familles et des états d'oxydation respectivement +1 et +2.

Ces caractères augmentent dans un tableau périodique en descendant dans la colonne de haut en bas et de gauche à droite dans la période.



Les alcalins : sont situés à l'extrême gauche du tableau périodique, ils :

- sont tous des **métaux**,
- n'ont qu'**un électron de valence** (**famille I_A**)
- auront donc tendance à donner facilement cet électron pour saturer le niveau d'énergie et à former un cation de charge +1 : **Li^+, Na^+, K^+, ...**

$$M \longrightarrow M^+ + 1\,e^-$$

L'hydrogène (**H**) se trouve dans la première colonne (groupe **I_A)** mais il n'est pas considéré comme un alcalin, en effet ses propriétés chimiques diffèrent nettement d'un alcalin. C'est l'élément le plus léger : il n'est formé que d'un proton et d'un électron. C'est l'élément le plus commun dans l'univers.

L'hydrogène est un cas particulier, il est tout seul, il n'appartient à aucune des ces trois catégories. Il a tendance à se comporter comme un métal dans certaines conditions et comme un non-métal dans d'autres conditions. Il peut-être donneur ou receveur d'électrons, il existe sous la forme neutre H_2, négative H^- ou positive H^+.

Les alcalino-terreux : possèdent **deux électrons de valence (famille II_A).** Ils auront donc tendance à donner facilement deux électrons pour saturer le niveau d'énergie et à former un cation de charge +2 : **Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, ...**

$$M \longrightarrow M^{2+} + 2\,e^-$$

Ces éléments ne se trouvent jamais sous forme métallique libre dans la nature, car, comme les alcalins, ils sont **très réactifs** et réagissent aisément avec de nombreux non-métaux. Ils sont plus durs que les alcalins, de bons conducteurs, mais ils réagissent moins violemment que les alcalins.

L 'Hélium : Bien qu'appartenant au bloc s ($1s^2$), celui-ci est placé dans le bloc p car il possède les propriétés des gaz rares.

I.3.2. Bloc p

Les éléments de ce bloc se caractérisent par une structure externe ns^2np^x avec $1 \leq x \leq 6$. Le bloc p est constitué des sous groupes **III_A** à **VII_A** et du groupe **O** et il regroupe les familles suivantes :

***Sous groupes III_A et IV_A* :** Les éléments de ces deux familles (ns^2np^1 : B, Al … et ns^2np^2 : C, Si …) forment des composés covalents. Ils sont pour la plupart des « non-métaux », mais le caractère métallique croit de droite à gauche et de haut en bas de la classification périodique.

Les terreux : constituent la famille du bore et comportent 3 électrons de valence (famille IIIA). Ils auront tendance à donner facilement trois électrons pour saturer le niveau d'énergie et à former un cation de charge +3 : **B^{3+}, Al^{3+}, ...**

L'Indium (In), élément de cette famille, appartient aux métalloïdes; les 4 autres sont des métaux.

Les carbonides : C'est la "**famille du carbone**". Ses éléments possèdent tous **4 électrons de valence** (famille **IV_A**) donc ils peuvent en céder ou en attirer pour se saturer et former respectivement un cation de charge +4 ou un anion de charge -4.
Le carbone (**C**), le silicium (**Si**) et le germanium (**Ge**) sont des **métalloïdes**.
L'étain (**Sn**) et le plomb (**Pb**) sont des **métaux**.

- Les métaux donnent des Cations. Leurs oxydes sont basiques.
- Les non-métaux donnent des Anions. Leurs oxydes sont acides.
- Un élément est métallique si le nombre d'électrons de sa couche de n le plus élevé est inférieur ou égal au numéro de sa période (sauf **H** et **Ge**).

Sous groupe V_A ***ou azotides:*** renferme la famille des Pnictogènes (ns^2np^3 : N, P, As …). Ces éléments forment, en général, des composés covalents de type AB_3 tels que NH_3, PCl_3,…etc.

Les azotides : possèdent **5 électrons de valence (**famille V_A**).** Ils auront tendance à attirer 3 électrons pour obéir à la règle de l'octet et à former un anion de charge -3 : $\mathbf{N^{3-}}$**,** $\mathbf{p^{3-}}$**, ...**
Les éléments les plus importants sont l'azote et le phosphore, **éléments essentiels à la vie des animaux et des végétaux** et dont nombreux de leurs composés ont des applications importantes.

Sous groupes VI_A ***et*** VII_A***:*** constituent respectivement les familles des **chalcogènes** (ou **sulfurides)** ns^2np^4 (0, S,……) et des **halogènes** ns^2np^5 (F, Cl, Br …). Les halogènes réagissent violemment. Ils sont des substances colorées qui forment des sels avec des bases et qui forment des acides avec de l'hydrogène.

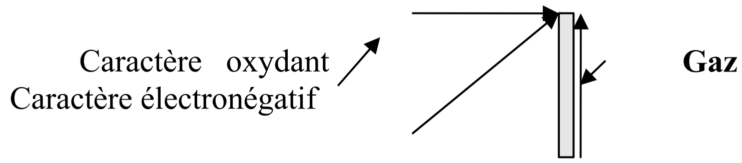
Halogène = générateur de sels

Les éléments de ces deux familles ont tendance à former des anions par gain respectivement de deux électrons et d'un électron. D'où leurs caractères oxydant et électronégatif.

Chalcogène : $\mathbf{X + 2\,e^- \longrightarrow X^{2-}}$

Halogène : $\mathbf{X + 1\,e^- \longrightarrow X^{-}}$

Ces caractères augmentent de bas en haut dans une colonne et de gauche à droite dans une période du tableau périodique.



Les sulfurides: possèdent 6 électrons de valence (famille VI_A). Ils auront tendance à attirer 2 électrons pour obéir à la règle de l'octet et à former un **anion de charge -2** : $\mathbf{O^{2-}}$**,** $\mathbf{S^{2-}}$**, ...**
Les sulfurides prennent 2 électrons à ceux qui s'y risquent. Ils font des liens ioniques avec les autres familles de la région des métaux, aussi bien que des liens covalents avec les non-métaux.

Les halogènes: ont tous **7électrons de valence**, (famille $\mathbf{VII_A}$) . Ils ont tendance à attirer un électron pour obéir à la règle de l'octet et à former un **anion de charge -1** : $\mathbf{F^{-1}}$**,** $\mathbf{Cl^{-1}}$**, ...**

Groupe O : Il rassemble la famille des gaz rares (éléments ns^2np^6 : He, Ne, Ar ….). Ils possèdent **8 électrons de valence, sauf l'Helium**. Ils sont donc très stable dans la nature et ont un degré d'oxydation nul et ne sont pas intéressés à donner ou à recevoir des électrons.
Les gaz rares présentent une grande inertie chimique, ils ne donnent pratiquement aucune réaction. On les appelle parfois gaz nobles car ils refusent de se mêler aux autres éléments dans des composés chimiques. Ils semblent même répugner à s'unir entre atome du même élément puisqu'il s'agit de gaz monoatomiques. Mais on sait maintenant qu'ils peuvent néanmoins réagir avec d'autres gaz. Ils ne se retrouvent jamais sous forme de composés. Ils sont incolores naturellement. Dans un tube sous vide et traversé d'un courant électrique, ils ont une couleur particulière.

Ce sont les seuls **gaz monoatomiques**, tous les autres gaz ont des molécules diatomiques c'est-à-dire qu'il y a deux atomes d'un même élément qui composent la molécule. La source des gaz rares est l'**air**.

I.3.3. Bloc d

Le bloc d rassemble les éléments des sous groupes **III_B** à **II_B**, appelés éléments de transition : Ce sont des métaux. Ils ont une configuration de la couche externe $ns^2(n-1)d^{1\le x\le 10}$. Ils ne diffèrent que par le nombre d'électrons sur le niveau profond d. Ils manifestent des degrés d'oxydation positifs et variables entre 0 et 7.

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
Ac									

Ils ont aussi, pour la plupart, tendance à s'unir entre eux, ou encore avec des composés d'autres familles pour former ce que l'on appelle des **alliages**.

- Les triades (éléments des sous groupes **VIII_B**) font partis aussi des éléments de transition.
- Les éléments des colonnes **6** et **10** admettent des exceptions à la règle de Klechkowski et ont respectivement une structure électronique externe $ns^1(n-1)d^5$ et $ns^1(n-1)d^{10}$.
- Les métaux donnent des Cations, leurs oxydes sont basiques.

Un métal est un corps :

- **brillant** (éclat métallique),
- **bon conducteur de chaleur et d'électricité,**
- **malléable** et **ductile**, **donneur d'électrons**, qui réagit avec les acides,

solide à température et pression habituelles (sauf le mercure (**Hg**)).

Un élément est métallique si le nombre d'électron de sa couche de n le plus élevé est inférieur ou égal au numéro de sa période (sauf H et Ge).

- Les non-métaux donnent des Anions, leurs oxydes sont acides.

Les éléments non-métalliques sont des éléments qui :

- ont un **aspect terne** (sans éclat),
- mauvais **conducteurs de chaleur et d'électricité,**
- sont fréquemment des gaz ou des liquides.

- **Les métalloïdes** sont des éléments intermédiaires entre les métaux et les gaz rares. Ils sont difficiles à classer comme métal ou non-métal, ils sont à la frontière (ligne en escalier) qui sépare les métaux des non-métaux. Ils ressemblent aux non-métaux par certaines propriétés mais sont de faibles conducteurs d'électricité (semi-conducteur).

I.3.4. Bloc f

Le bloc **f** comporte deux familles ou les éléments diffèrent simplement par le remplissage des sous-couches **(n-2)f** : les lanthanides de configuration ($6s^2 4f^{1\le x\le 14} 5d^1$) et les transuraniens ou actinides ($7s^2 5f^{1\le x\le 14} 4d^1$).

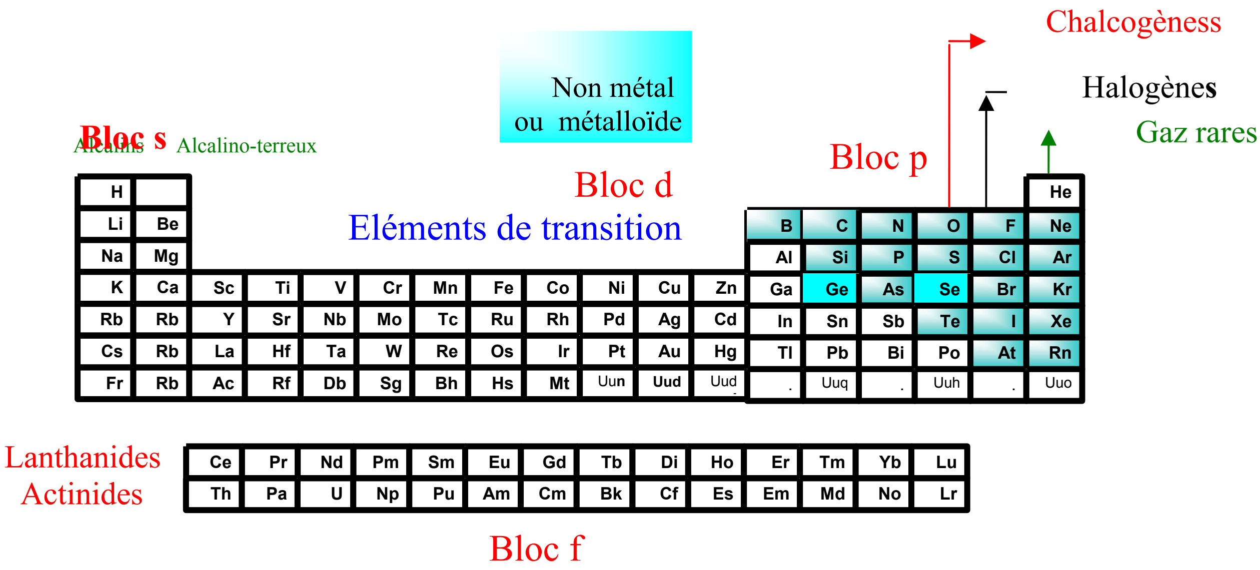
- Les éléments **57** et **89** correspondant respectivement au lanthane et à l'actinium présentent des exceptions à la règle de Klechkowski. Leurs structures réelles sont respectivement : **[Xe] $6s^2 5d^1$, [Rn] $7s^2$ $6d^1$** . A ce titre, ils sont les premiers éléments des blocs **5d** et **6d.**

- Les éléments suivants, **Z = 58** et **Z = 90**, font aussi partie des exceptions de la règle Klechkowski et ont une structure électronique $[\mathrm{Xe}]6s^2 4f^1 5d^1$ et $[\mathrm{Rn}]7s^2 5f^0 6d^2$ au lieu de :

$$[\mathrm{Xe}]6s^2 4f^2 \quad \text{et} \quad [\mathrm{Rn}]7s^2 5f^2$$

- Comme la sous-couche **4f** peut contenir **14** électrons au maximum on aura en tout **14** éléments à placer. Pour bien faire il aurait fallu imaginer une classification périodique avec, non pas **18** colonnes, mais **32** colonnes. Pour des raisons de commodité, on a préféré désolidariser ce bloc de 14 éléments (pour la sous-couche 4f seulement). C'est pour cette raison qu'on rencontre le bloc f placé en dessous des trois blocs accolés **s, p** et **d.**

- Les lanthanides font partie, en chimie inorganique, des "terres rares". Les terres rares sont utilisées dans les écrans de télévision couleur, afin de donner l'effet de couleur. On les rencontre aussi dans... les pierres de briquets....



II. Evolution des propriétés

La réactivité d'un atome dépend de :

- sa taille c'est à dire son rayon atomique,
- sa structure électronique de la couche périphérique.

L'atome a toujours tendance à atteindre la configuration du gaz rare le plus proche en fixant ou en perdant des électrons.

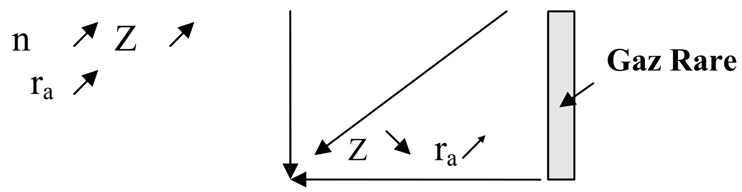
II.1. Evolution des rayons atomiques (r_a)

Le rayon d'un atome ne peut être défini que si l'atome est engagé dans une molécule. Il dépend de la nature des liaisons et des proches voisins.

Le rayon atomique r_a est la demi distance entre les noyaux des deux atomes dans une liaison covalente simple.

- Il y’a décroissance du rayon lorsqu' on se déplace dans une période donnée dans le sens des numéros atomiques Z croissants car le nombre d’électrons augmente pour une même couche ce qui augmente la charge effective Z* (l’effet d’écran des électrons des éléments de la même période est très faible) dans ce sens et donc augmentation des interactions électrostatiques entre le noyau et les électrons périphériques. En effet, les orbitales atomiques se trouvent ainsi contractées ce qui fait diminuer la limite du domaine de probabilité de présence des électrons.

- Il y’a croissance du rayon lorsqu' on descend dans une colonne. Ceci s’explique par deux effets antagonistes :
    - augmentation de la charge effective Z* (l’effet d’écran des électrons des couches de rang inférieur est important), ce qui tend à la diminution du rayon du fait des forces attractives de Coulomb ;
    - passage à des couches de nombre quantique supérieur, ce qui augmente l’extension des orbitales des électrons périphériques.

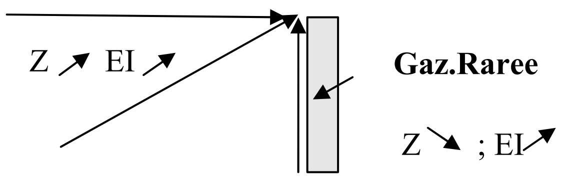


II.2. Potentiel ou Energie d’ionisation (EI)

Cette énergie correspond à l'énergie minimale qu’il faut fournir à un atome gazeux, à l’état fondamental, donc énergie comptée positivement, pour lui arracher un électron. Soit le processus:

$$\mathbf{A \longrightarrow A^+ + 1\ e^-}$$

Dans une période, l’énergie d’ionisation augmente avec Z et dans un groupe, elle diminue quand Z augmente.



Si la particule est un atome neutre, cette énergie correspond à l’énergie de première ionisation EI_1. Si la particule est un cation monovalent c’est l’énergie de deuxième ionisation EI_2...etc.

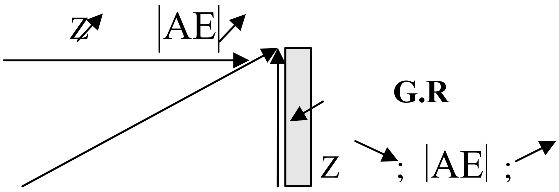
II.3. Affinité électronique (AE)

L'affinité électronique est l'énergie qui est mise en oeuvre pour fixer un électron sur un atome neutre à l’état gazeux. Soit le processus:

$$\mathbf{A + 1\ e^- \longrightarrow A^-}$$

L'affinité électronique peut être positive ou négative selon la nature de l’atome. Elle a tendance à augmenter, en valeur absolue, lorsqu'on se déplace sur une période de gauche vers la droite car la charge nucléaire attirant l’électron augmente et la taille de l’atome diminue. Le long d'une colonne, elle diminue de haut en bas du fait que l’augmentation du rayon de

l'atome fait diminuer l'action du champ attractif du noyau sur les électrons des couches externes et augmenter celle du champ répulsif des autres électrons (effet d'écran).



II.4. Electronégativité (χ)

L'électronégativité d'un atome A est la tendance que possède cet atome d'attirer vers lui des électrons d'un autre atome B au cours d'une liaison chimique A B.
L'atome A acquière plus facilement un électron de l'atome B dès que :

- L'affinité électronique de A est plus élevée
- Le potentiel d'ionisation de B est plus faible.

C'est une grandeur relative. Elle est évaluée par les échelles de Pauling et de Mullikan. Quelque soit l'échelle utilisée, l'électronégativité varie dans le même sens que le potentiel d'ionisation et que l'affinité électronique.

II.4.1.Echelle de Mullikan

L'électronégativité d'un atome d'un élément chimique entrant dans une liaison chimique est donnée par définition par:

$$\chi = \mathbf{0{,}5 \times (EI + AE)} \text{ exprimée en eV.atome}^{-1}$$

où **EI** désigne l'énergie de première ionisation de l' atome et **AE** son affinité électronique. Comme on ne connaît pas l'affinité électronique de tous les éléments chimiques cette échelle a connu moins de succès que celle de PAULING, beaucoup plus étendue.

II.4.2. Echelle de Pauling

Pauling a élargi l'échelle d'électronégativité à un nombre plus élevé d'éléments en se basant sur les énergies de dissociation des molécules diatomiques. L'écart des électronégativités entre deux atomes A et B est la racine carrée de la différence entre l'énergie de dissociation de la molécule AB (B est plus électronégatif que A) et la moyenne des énergies de dissociation des molécules AA et BB.

Lorsque les énergies sont exprimées en kj/mole, la différence d'électronégativité est :

$$\chi_B - \chi_A = 0{,}102\sqrt{E_{AB} - \sqrt{E_{AA} \times E_{BB}}}$$

Lorsqu'elles sont exprimées en kcal/mole, la relation d'électronégativité devient :

$$\chi_B - \chi_A = 0{,}208\sqrt{E_{AB} - \sqrt{E_{AA} \times E_{BB}}}$$

La liaison chimique

Dans ses différents états, la matière est généralement formée par des molécules et parfois par des assemblages ioniques. La présence d'atomes libres est souvent due à des conditions expérimentales exceptionnelles telles que le vide interstellaire, les champs magnétique et électrique intenses.

Il existe trois types de liaisons fortes qui unissent les atomes : la liaison covalente, ionique et métallique.

I. La liaison covalente

Elle est obtenue grâce à la mise en commun d'électrons apportés par deux atomes.

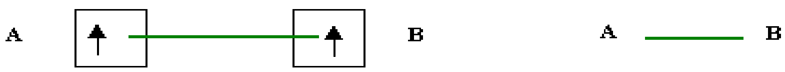
I .1. Structures de Lewis

I.1.1. Origine de la liaison

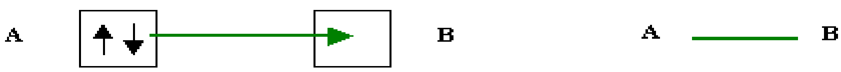
Selon Lewis, une liaison covalente entre deux atomes résulte de la mise en commun d'une paire d'électrons. Seuls les *électrons de valence* d'un atome, c'est-à-dire les électrons en excès par rapport à la configuration du gaz rare qui précède l'élément, peuvent être impliqués dans la formation des liaisons. Pour les éléments des trois premières périodes il s'agit des électrons de la couche externe.

Il existe deux manières de former une liaison :

a) Chaque atome fournit un électron célibataire, la liaison est dite de covalence normale :



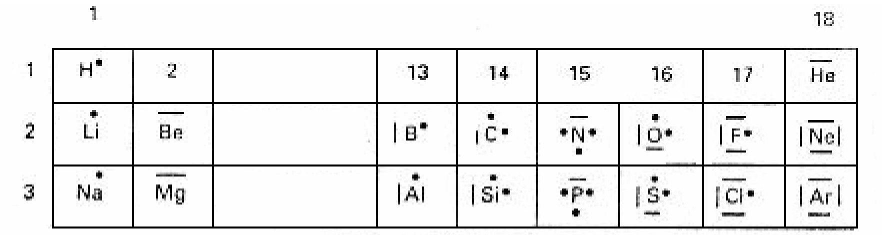
b) Un atome fournit un doublet et l'autre le reçoit dans une case vide, la liaison est dite de covalence dative ou de coordination :



En réalité ces deux types de liaison sont totalement identiques et indiscernables.
Deux atomes peuvent s'unir entre eux par plusieurs liaisons simultanément, on parle alors de liaisons multiples. Il existe trois types de liaisons simple, double et triple qu'on symbolise par des traits.

A-B,   A=B,   A≡B

Partant de la notation de Lewis des atomes on écrit les *structures de Lewis* des molécules en représentant par un trait chaque paire d'électrons de liaison et par un point un électron célibataire.



Occupation des couches de valence de quelques atomes.

- Electron célibataire | : Paire électronique libre

Exemple : Pour la molécule F_2, la représentation de Lewis est :

$$F. + .F \longrightarrow F\text{-}F$$

Dans la molécule F_2 chaque atome de fluor peut être considéré comme ayant huit électrons sur sa couche externe, ce qui lui confère la structure électronique du Néon. Parmi ces huit électrons il y a trois paires d'électrons ***non liantes,*** c'est-à-dire les électrons de valence qui ne sont pas intervenus dans la formation de la liaison.

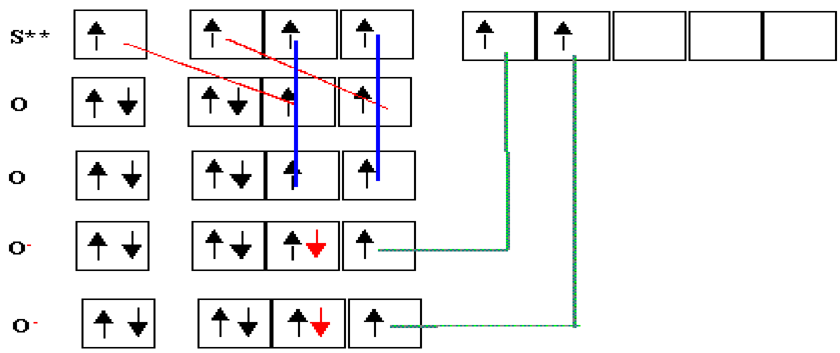
I.1.2. Règle de l'octet

Les liaisons de covalence sont obtenues par la mise en commun d'une ou plusieurs paires électroniques et où chaque atome sature sa couche électronique externe ns^2 np^6 identique à celle du gaz rare qui le suit dans la classification périodique.
Exemple : N-N (N_2), Cl-Cl (Cl_2), H-F (HF).

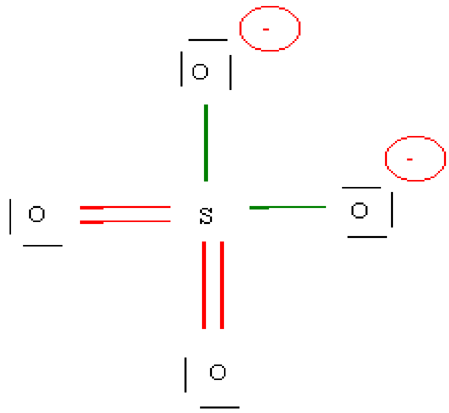
I.1.2.1.Techniques de construction des digrammes moléculaires de Lewis

1) Représenter les électrons de valence de chaque atome dans des cases quantiques puis sous forme de schéma de Lewis atomique.
2) Identifier l'atome central par :
    - il est généralement précisé ou/et souligné. Dans le cas contraire on prendrait celui qui représente le centre de la molécule.
    - Si on ne peut pas l'identifier, on prendra celui qui possède le plus grand nombre d'électron célibataire.
    - Si deux atomes possèdent le même nombre d'électron de valence, l'atome central sera le moins électronégatif.
3) Attribuer la charge que porte la molécule, dans le cas des ions moléculaires, à l'atome le plus électropositif si la charge est positive, si elle est négative elle sera attribuée à l'atome le plus électronégatif.
4) Exploiter la totalité ou le maximum des électrons de valence de l'atome central pour établir des liaisons avec les atomes latéraux.
5) Construire le schéma de Lewis avec les diverses liaisons unissant l'atome central aux autres atomes.
6) Dénombrer les électrons appartenant à l'atome central et ceux aux atomes latéraux pour vérifier la règle de l'octet.

Exemple : Construction du diagramme moléculaire de Lewis de SO_4^{2-}



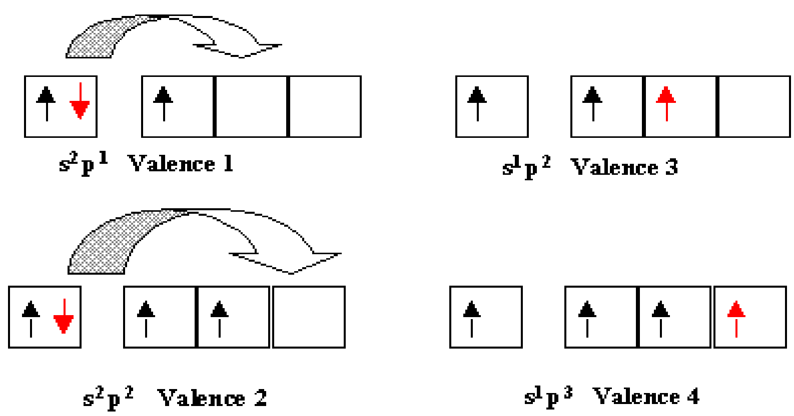
Un réarrangement dans la distribution des électrons de valence de l'atome S, permet d'obtenir $3s^1 3p^3 3d^2$.



I.1.2.2. Insuffisances de la règle de l'octet

- Certains éléments du groupe 13 de la classification périodique (B, Al, Ga) disposent de trois électrons externes. Un réarrangement de (ns^2np^1) permet d'obtenir (ns^1np^2) et la formation de trois liaisons de covalence avec trois atomes monovalents.

Exemple : BF_3, $AlCl_3$.



- Dans le cas des éléments ayant le nombre quantique n≥3, les orbitales atomiques nd peuvent intervenir et permettre d'avoir plus de huit électrons dans la couche de valence. Par exemple dix électrons pour l'atome du phosphore dans PCl_5, douze électrons pour l'atome du soufre dans SF_6. Pour envisager une pentavalence (PCl_5) ou hexavalence (SF_6), un réarrangement de (P :$3s^23p^3$; S :$3s^23p^4$) permet d'obtenir (P :$3s^13p^33d^1$; S :$3s^13p^33d^2$).

• Les représentations de Lewis des molécules ou des ions ne permettent pas :

- de prévoir la géométrie de la molécule. Ainsi, l'angle valenciel OCO est égal à 180° dans le dioxyde de carbone CO_2, alors que dans la molécule H_2O, l'angle valenciel HOH est de 104°.
- de justifier l'existence du moment dipolaire permanent de certaines molécules.
- D'expliquer la liaison à un électron de certaines molécules (par exemple:H_2^+).
- D'expliquer le paramagnétisme de certaines molécules (par exemple O_2).
- De déduire les énergies de liaison.

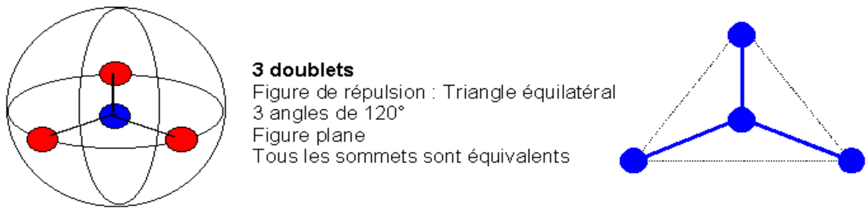
I.2. Théorie de la répulsion des paires électroniques de la couche de valence (V.S. P.E.R.)

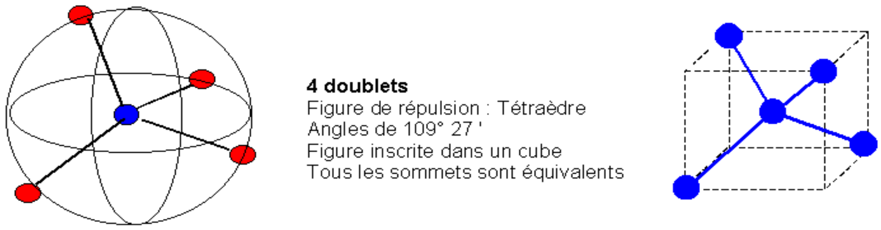
La représentation des molécules par les structures de Lewis n'a été accompagnée d'aucune considération de géométrie moléculaire. La théorie de la répulsion des paires électroniques de la couche de valence, dite théorie V.S.E.P.R. (Valence Shell Electron Pair Répulsion) permet, à partir des structures de Lewis, de prévoir la géométrie de molécules ou d'ions dans de nombreux cas simples.

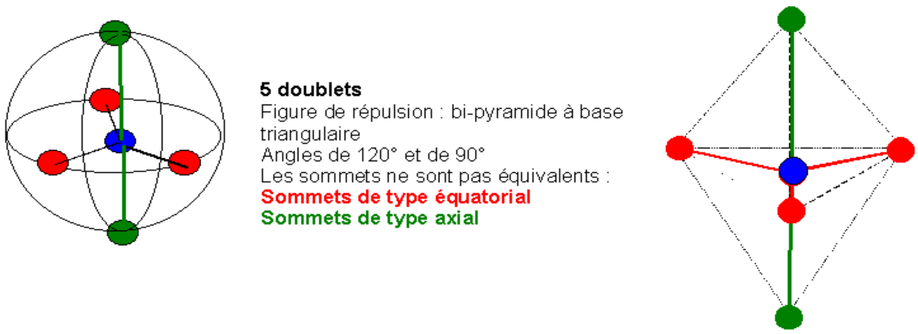
Cette théorie repose sur le fait que les directions des liaisons autour d'un atome central dépendent de la disposition dans l'espace de toutes les paires électroniques de la couche de valence de cet atome, c'est-à-dire des paires d'électrons de liaison et des paires d'électrons de valence non liants. L'arrangement le plus stable est celui qui minimise la répulsion entre les paires électroniques, c'est-à-dire qui les éloigne au maximum.

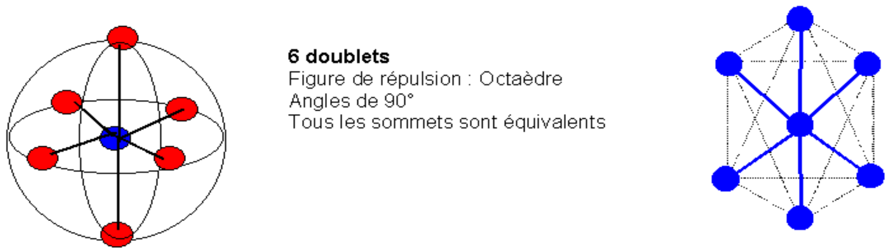
Dans le modèle utilisé pour traiter le problème :

- on considère, en première approximation, que les paires de liaison et les paires non liantes sont équivalentes et situées à une même distance du noyau de l'atome central.
- En deuxième approximation, il faut trouver la disposition des points représentant chacun une paire électronique, situés sur la surface d'une sphère centrée sur le noyau de l'atome central.
- Ces solutions sont représentées sur la figure en fonction du nombre de points. Le polyèdre qui admet les points pour sommets est inscrit dans la sphère et définit la géométrie de l'arrangement des paires électroniques.
- En joignant par une demi-droite l'atome central à chaque point situé sur la sphère, on obtient les directions des liaisons et des paires non liantes. Les angles entre les directions des liaisons sont appelés angles de valence.
- La géométrie d'une molécule se déduit de l'arrangement des paires électroniques de la couche de valence de l'atome central et par conséquent des angles que font les directions des liaisons et des paires non liantes.



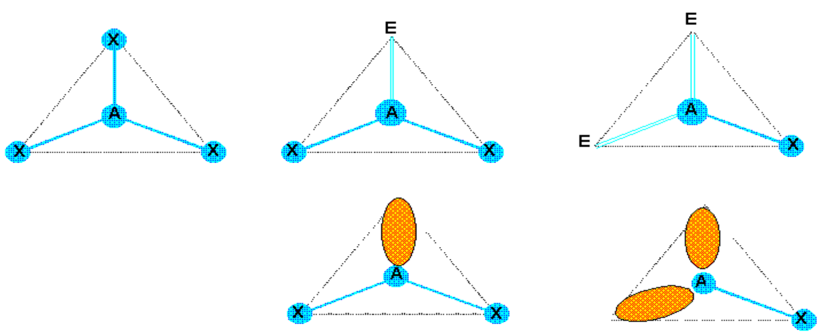




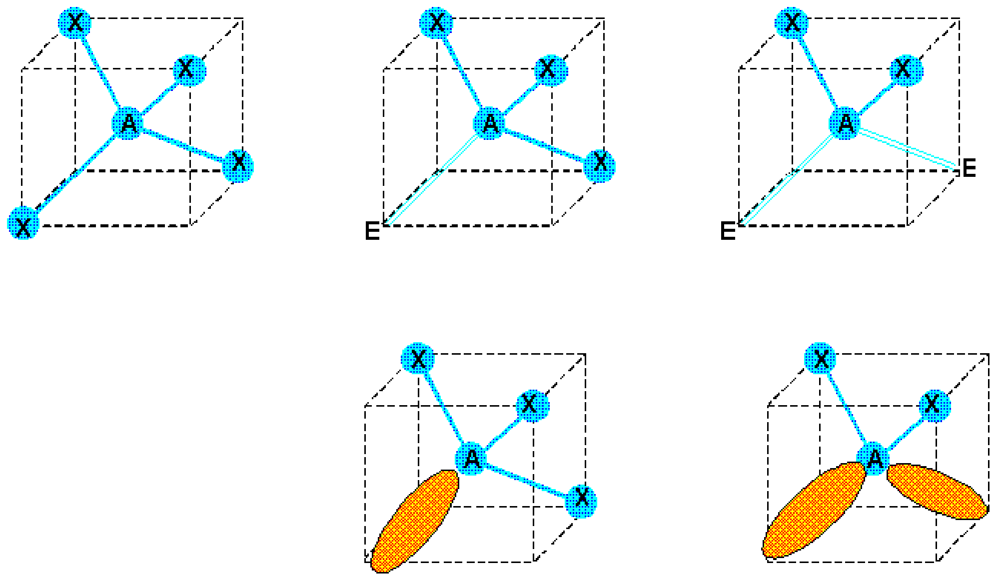


A partir de la structure de Lewis d'une molécule, on détermine le nombre **m** de paires liantes correspondant aux liaisons entre l'atome **A** et les atomes liés **X**,et le nombre **n** de paires non liantes **E**, la formule type du composé est donc $\mathbf{AX_mE_n}$ et sa géométrie dépend de l'arrangement des (**m** + **n**) paires électroniques.
On pose m + n = p.

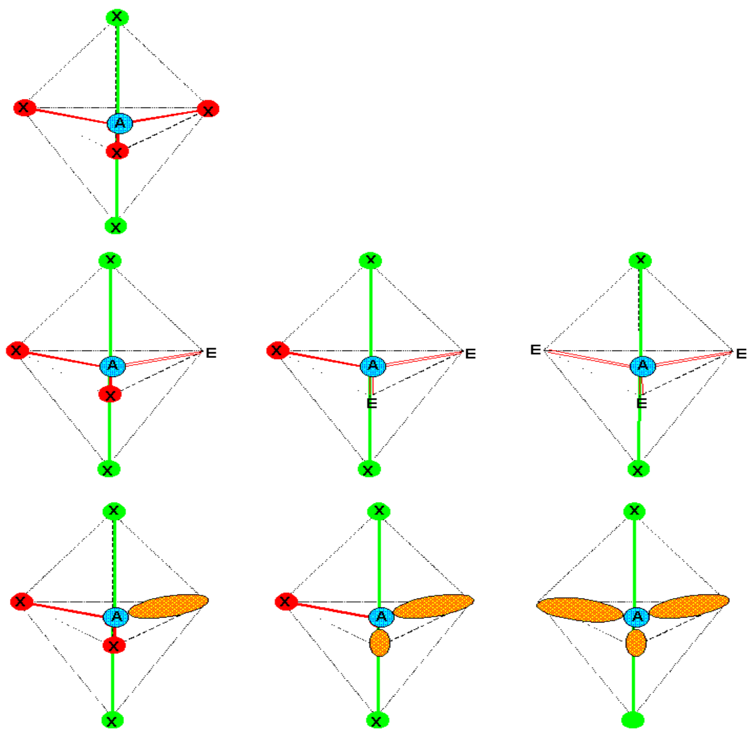
1) Si p = 3, la géométrie serait : triangle équilatérale, types moléculaires : AX_3 ,AX_2E_1 ,AXE_2**.**
Les doublets libres seront représentés, soit par la lettre E, soit sous formes de lobes.



2) Si p = 4, la géométrie serait : tétraèdre, types moléculaires : AX_4 ,AX_3E_1 ,AX_2E_2**.**

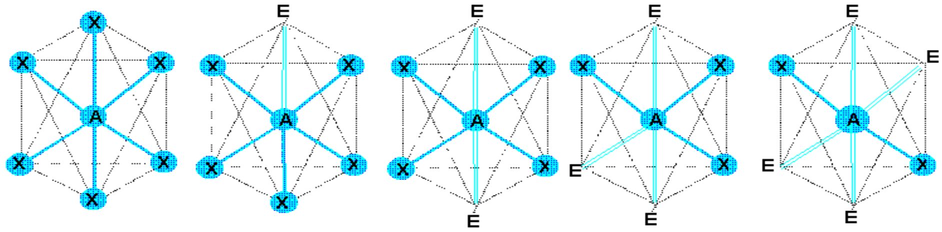


3) Si p = 5, la géométrie serait : bi-pyramide à base triangulaire, types moléculaires : AX_5 , AX_4E_1 , AX_3E_2, AX_2E_3.



3) Si p = 5, la géométrie serait : octaèdre, types moléculaires :

AX_6 ,AX_5E_1,AX_4E_2,AX_3E_3,AX_2E_4



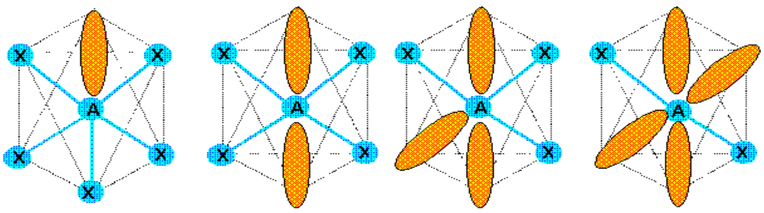


Tableau récapitulatif : Structure des molécules et des ions selon la méthode VSEPR :

p	**n**	**m**	**type**	**Figure de répulsion**	**Géométrie**	**Angles**	**Exemples**
2	2	0	AX_2	Droite	Linéaire	180	$\underline{Be}Cl_2$, $\underline{C}O_2$, $H\underline{C}N$
2	1	1	AXE	Droite	Linéaire	180	
3	3	0	AX_3	Triangle équilatéral	Triangle équilatéral	120	$\underline{B}F_3$, $\underline{Al}Cl_3$
3	2	1	AX_2E	Triangle équilatéral	Coudée Forme de V	120	$\underline{S}O_2$, $\underline{Sn}Cl_2$, O_3
3	1	2	AXE2	Triangle équilatéral	Linéaire	180	
4	4	0	AX_4	Tétraèdre	Tétraèdre	109,5	$\underline{C}H_4$, $\underline{N}H_4^+$, SO_4^{2-}
4	3	1	AX_3E	Tétraèdre	Pyramide déformée	109,5	$\underline{N}H_3$, $H_3\underline{O}^+$
4	2	2	AX_2E_2	Tétraèdre	Coudée Forme de V	109,5	$H_2\underline{O}$, $H_2\underline{S}$
4	1	3	AXE_3	Tétraèdre	Linéaire	180	
5	5	0	AX_5	Bi-pyramide triangle	Bi-pyramide triangle	120 et 90	$\underline{P}Cl_5$
5	4	1	AX_4E	Bi-pyramide triangle	Pyramide déformée	120 et 90	$\underline{S}F_4$, $\underline{Te}Cl_4$
5	3	2	AX_3E_2	Bi-pyramide triangle	Forme de T	90	$\underline{I}Cl_3$, $\underline{Cl}F_3$
5	2	3	AX_2E_3	Bi-pyramide triangle	Linéaire (3 atomes)	180	I_3^-, $\underline{Xe}F_2$, ICl_2^-
5	1	4	AXE_4	Bi-pyramide triangle	Linéaire (2 atomes)	180	
6	6	0	AX_6	Octaèdre	Octaèdre	90	$\underline{S}F_6$
6	5	1	AX_5E	Octaèdre	Pyramide carrée	90	$\underline{Br}F_5$, $\underline{I}F_5$
6	4	2	AX_4E_2	Octaèdre	Carrée (plane)	90	$\underline{Xe}F_4$, BrF_4^-
6	3	3	AX_3E_3	Octaèdre	Forme de T	90	
6	2	4	AX_2E_4	Octaèdre	Linéaire	180	

I.2.1 Modifications des angles valenciels :

I.2.1. Influence du nombre n de paires libres.

Dans la série AX_4 ; AX_3E_1 ; AX_2E_2, on constate une diminution de l'angle XAX en passant de n = 0 à n = 2.
CH_4 : HCH = 109,5°
NH_3 : HNH = 107,3°
H_2O : HOH = 104,5°

Cette diminution régulière est due aux répulsions des paires libres qui occupent autour de l'atome A un volume plus important que les paires liées essentiellement bloquées entre A et X.

I.2.2. Influence de l'électronégativité de l'atome central.

Dans la série AX_3E_1 : NH_3, PH_3, AsH_3 ; SbH_3, on détermine expérimentalement :
HNH = 107,3° ; HPH = 93,3 ° ; HAsH = 91,8°, HSbH = 91,3°
Dans le groupe VA, l'électronégativité décroît de l'azote à l'antimoine, les paires liées sont plus attirées vers l'atome d'azote dans NH_3 que vers l'atome d'antimoine dans SbH_3, donc leur répulsion est plus forte et l'angle valenciel plus élevé.

I.2.3. Influence de l'électronégativité de X.

Lorsque l'électronégativité χ de l'atome X augmente, A restant le même, les paires liées sont plus attirées vers X et l'angle valenciel diminue :

Type AX_3E	PCl_3	PBr_3	Pl_3
χ(X)	3,3	3,0	2,8
Angle AXA	100,3°	101,5°	102°
Type AX_2E	F-N=O	Cl-N=O	Br-N=O
χ(X)	4,1	3,3	3,0
Angle XNO	110°	113°	117°

La méthode VSPER apporte rapidement des renseignements sur la géométrie spatiale des molécules, confirmés par les analyses de structure aux rayons X.

I.3 Théorie des orbitales moléculaires

Introduction

Les structures de Lewis sont insuffisantes pour interpréter l'existence de l'ion H_2^+, dans lequel une liaison est assurée par un seul électron, et pour expliquer le paramagnétisme de l'oxygène O_2. Dans aucun cas, elles n'apportent d'information sur les niveaux d'énergie des électrons dans les molécules ou les ions. Une description plus approfondie des liaisons, qui rend compte des propriétés électroniques des molécules, repose sur la *théorie des orbitales moléculaires.*

On sait que pour un atome, un électron d'énergie donnée, dans le champ exercé par le noyau est décrit par une fonction d'onde appelée orbitale atomique. La théorie des orbitales moléculaires considère que dans une molécule un électron est soumis au champ exercé par les électrons et tous les noyaux liés entre eux et qu'il est décrit par une fonction d'onde appelée orbitale moléculaire. Chaque orbitale moléculaire correspond à un niveau d'énergie et peut décrire au maximum deux électrons de spins opposés.

Les expressions des différentes orbitales moléculaires ne peuvent être déterminées rigoureusement que dans le cas d'un système diatomique monoélectronique (par exemple H_2^+). Dans les autres cas, on a recours à une approximation qui identifie une orbitale moléculaire à une *combinaison linéaire d'orbitales atomiques de valence* des atomes liés entre eux, méthode dite LCAO:«Linear Combination of Atomic Orbitals ».

Les orbitales atomiques de valence qui contribuent à la formation des orbitales moléculaires sont celles qui ont des *énergies voisines* et les *mêmes éléments de symétrie;* ce sont celles qui présentent un bon recouvrement de leurs domaines de probabilité de présence. Dans le cas d'une molécule poly-atomique, constitué d'un enchaînement des atomes A, B, C, ……,J , une orbitale moléculaire (O.M.) Ψ_{mol} est ainsi obtenue par une combinaison linéaire des orbitales atomiques en interaction ϕ_A, ϕ_B, ϕ_C, …., ϕ_J.

$$\Psi_{mol} = c_A\phi_A + c_B\phi_B + c_C\phi_C + \ldots\ldots + c_J\phi_J.$$

c étant le coefficient de pondération.

I.3.1. Cas des molécules diatomiques : Orbitales σ_{1s} et σ_{1s} *

On considère le cas de l'ion moléculaire H_2^+, il est décrit par une orbitale moléculaire obtenue par combinaison linéaire des orbitales atomiques $1s_A$ et $1s_B$, telle que:

$$\Psi_{HA\,HB} = c_A 1s_A + c_B 1s_B$$

En combinant les *deux* orbitales atomiques $1s_A$ et $1s_B$, on obtient donc *deux* orbitales moléculaires, appelées σ_{1s} et σ^*_{1s} qui peuvent décrire l'électron de $(H_A\,H_B)^+$

Elles ont pour expression:

$$\mathbf{\sigma_{1s} = N(1s_A + 1s_B)}$$

$$\mathbf{\sigma^*_{1s} = N^*(1s_A - 1s_B)}$$

N et N* sont les coefficients de normalisation imposés par le fait que la probabilité de trouver l'électron dans tout l'espace est 1.

$$\int_{espace}(\sigma_{1s})^2 dv = \int_{espace} N^2(1s_A + 1s_B)dV.$$

D'où : $$N = 1/\{\int(1s_A + 1s_B)^2\}^{1/2}.dV$$

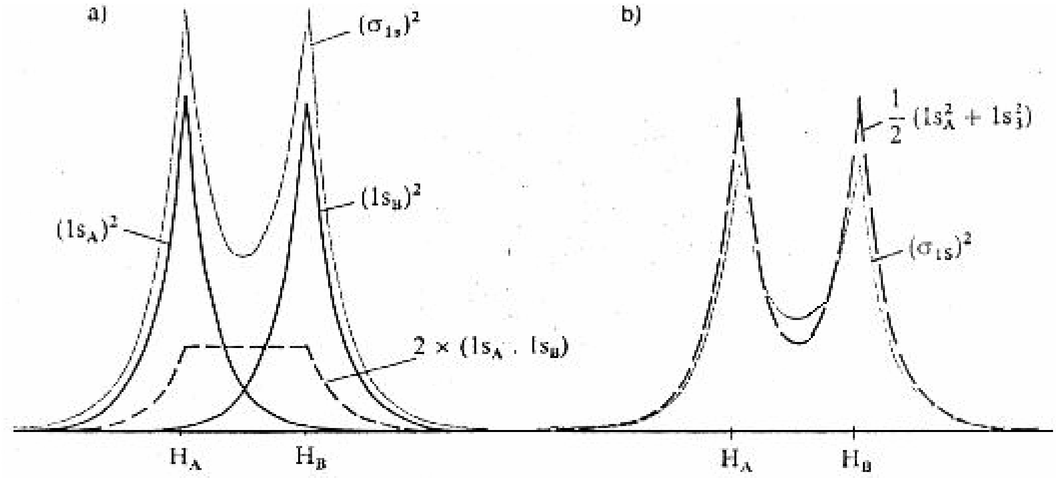
Pour analyser ce que représentent ces deux orbitales moléculaires en terme de densité de probabilité de présence de l'électron, il faut considérer σ^2_{1s} et σ^{*2}_{1s}.

I.3.1.1. Orbitale moléculaire liante σ_{1s}

$\sigma_{1s} = N(1s_A + 1s_B)$ avec $N = \frac{1}{\sqrt{2}}$

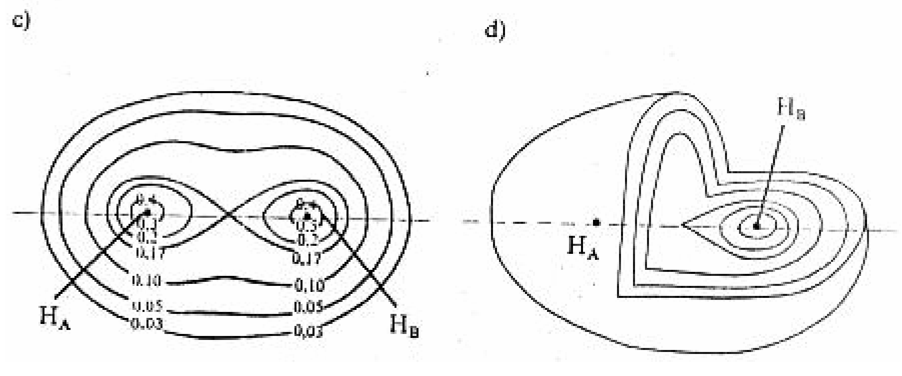
$\sigma_{1s}^2 = N^2(1s_A + 1s_B)^2 = N^2 (1s_A)^2 + N^2(1s_B)^2 + 2 \text{ x } N(1s_A \text{ x } 1s_B)$

- $(1s_A)^2$ et $(1s_B)^2$ représentent la densité de probabilité de présence de l'électron autour du noyau de l'atome H_A et du noyau de l'atome H_B séparés.
- 2 x ($1s_A$ x $1s_B$) représente donc, dans l'ion $(H_AH_B)^+$ la contribution à la densité de probabilité de présence de l'électron due à l'interaction de cet électron avec les deux protons A et B.



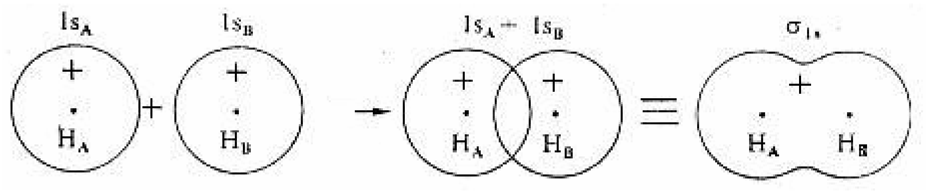
a) Représentation schématique de $(\sigma_{1s})^2$, le long de l'axe H_A-H_B .Sans tenir compte du coefficient de normalisation. $(\sigma_{1s})^2$ est la somme des trois courbes : $(1s_A)^2$, $(1s_B)^2$, $2 \times (1s_A \times 1s_B)$.

b) Représentation schématique de $(\sigma_{1s})^2$, le long de l'axe H_A-H_B . En tenant compte du coefficient de normalisation. La probabilité de trouver l'électron dans σ_{1s} doit être égale à la probabilité totale de le trouver dans 1sA ou 1sB, si HA et HB étaient juxtaposés sans interaction. On compare donc $(\sigma_{1s})^2$ à $\frac{1}{2}(1s_A^2 + 1s_B^2)$.



c) Schéma des courbes d'isodensité de probabilité de présence électronique (même valeur de $(\sigma_{1s})^2$) dans un plan passant par l'axe internucléaire H_A-H_B.

d) Deux coupes perpendiculaires du domaine de probabilité de présence d'un électron pour l'orbitale σ_{1s}.



Représentation schématique de la formation de l'orbitale moléculaire liante σ_{1s}par recouvrement des orbitales atomiques $1s_A$ et $1s_B$ des deux atomes d'hydrogène H_A et H_B.

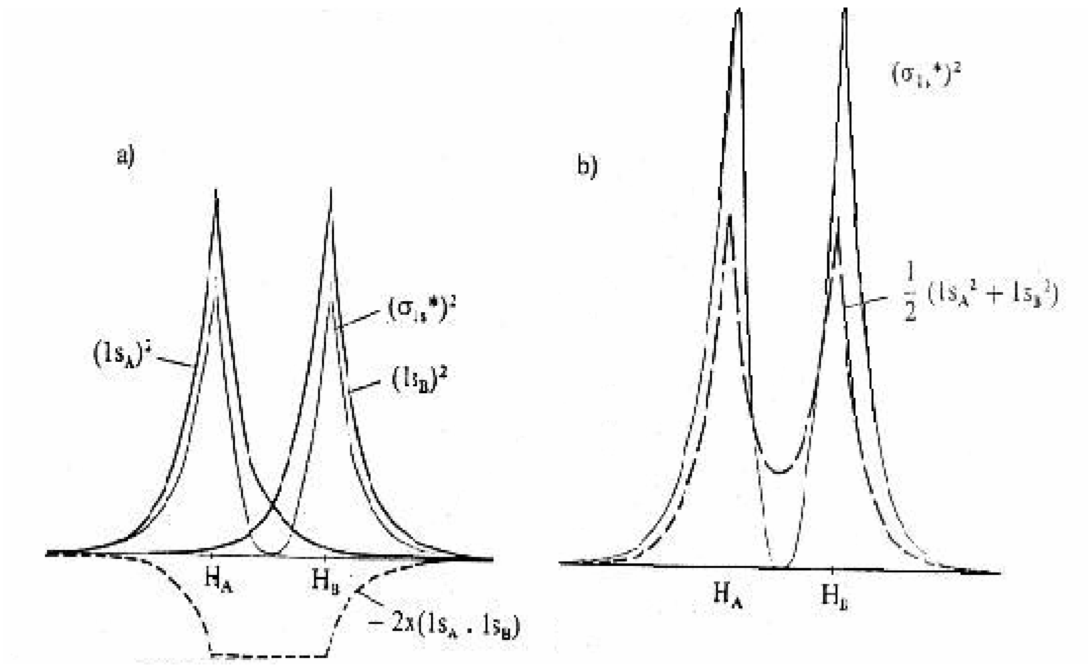
Par rapport à la situation qui résulterait de la simple juxtaposition des deux atomes, le renforcement de la densité de probabilité de présence des électrons, entre H_A et H_B, correspond à une *interaction liante* entre les deux orbitales atomiques. L'orbitale est dite *orbitale moléculaire liante.*

I.3.1.2 . Orbitales moléculaires antiliantes σ^*_{1s}.

L'expression de l'orbitale moléculaire σ^*_{1s} est : $\sigma^*_{1s} = N^*(1s_A - 1s_B)$ avec $N^* = 1/\sqrt{2}$.

$\sigma^{*}_{1s}{}^2 = N^{*2}(1s_A - 1s_B)^2 = N^{*2}(1s_A)^2 + N^{*2}(1s_B)^2 - 2xN^{*2}(1s_A\, x1s_B)$.

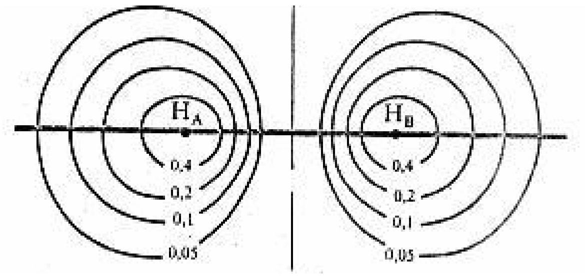
Il apparaît ici un terme soustractif $-2x(1s_A x 1s_B)$. Par rapport à la situation qui résulterait de la juxtaposition des deux atomes sans interaction, la densité de probabilité de présence est fortement diminuée dans la région comprise entre les deux noyaux. L'orbitale $\boldsymbol{\sigma^*_{1s}}$ présente un *plan nodal* à mi-distance entre H_A et H_B, en tout point duquel $\boldsymbol{\sigma^*_{1s}}^2 = 0$. L'orbitale $\boldsymbol{\sigma^*_{1s}}$ est dite *orbitale moléculaire antiliante.*



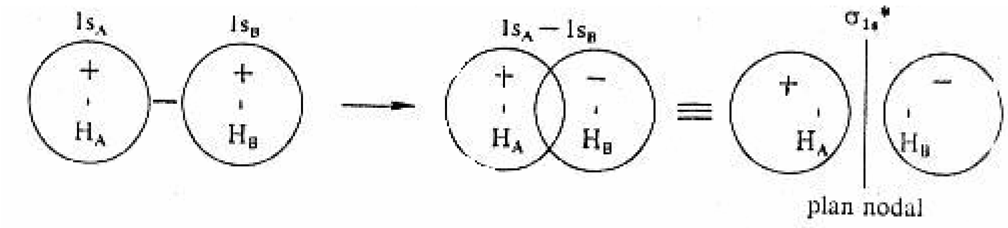
a) Représentation schématique de $(\sigma^*_{1s})^2$, le long de l'axe H_A-H_B .Sans tenir compte du coefficient de normalisation.

b) Représentation schématique de $(\sigma_{1s})^2$, le long de l'axe H_A-H_B, en tenant compte du coefficient de normalisation. On compare $(\sigma^*_{1s})^2$ à 1/2 $(1s_A^2 + 1s_B^2)$.

c)



c) Schéma des courbes d'isodensité de probabilité de présence électronique (même valeur de $(\sigma^*_{1s})^2$) dans un plan passant par l'axe internucléaire H_A-H_B.



Représentation schématique de la formation de l'orbitale moléculaire antiliante σ^*_{1s} pour la molécule H_A-H_B. Noter l'existence du plan nodal dans lequel la probabilité de trouver un électron est nulle.

I.3.2. Niveaux d'énergie des orbitales moléculaires σ_{1s} et σ^*_{1s}.

La méthode LCAO permet d'obtenir les fonctions d'onde σ_{1s} et σ^*_{1s} et de déterminer les niveaux d'énergie correspondants. L'énergie de l'orbitale σ_{1s} est inférieure à celle des orbitales atomiques 1s de départ. Par contre, l'orbitale σ^*_{1s} est d'énergie supérieure à celle des orbitales atomiques 1s.
On peut montrer que les niveaux d'énergie des orbitales σ_{1s} et σ^*_{1s} sont symétriques par rapport à ceux des orbitales 1s des atomes d'hydrogène séparés.

Il est pratique de représenter, sur un même diagramme, les niveaux d'énergie des orbitales atomiques de valence des atomes séparés et des orbitales moléculaires liantes et antiliantes résultantes, pour une distance des noyaux égale à la longueur de la liaison.

I.4. Caractéristiques de la liaison

On définit pour chaque liaison chimique les grandeurs suivantes :

I.4.1. Ordre ou indice de liaison (O.L.)

Il est défini par la relation suivante :

$$\textbf{O.L} = (n - n^*) \times 1/2$$

n : nombre d'électrons situés dans les O.M. liantes
n* : nombre d'électrons situés dans les O.M. antiliantes

I.4.2. Longueur de liaison

Elle est égale à la distance internucléaire d'équilibre. Cette distance est d'autant plus grande que l'ordre de liaison est grand.

1.4.3. Energie de dissociation (ΔHd)

Elle est définie comme l'énergie nécessaire pour dissocier une molécule AB en deux atomes A et B à l'état gazeux, toutes ces espèces sont prises à l'état gazeux.

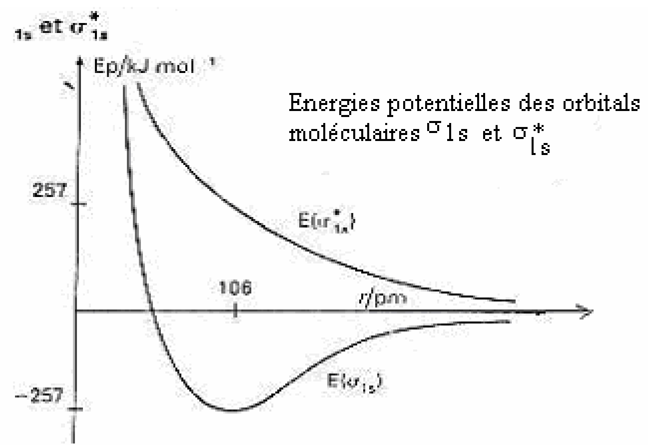
$$AB(g) \rightarrow A(g) + B(g)$$

La valeur de l'énergie de dissociation ΔH_d varie dans le même sens que le nombre de liaison (ou ordre de liaison).

Exemples : Représentation des ions et molécules H_2, H_2^+, He_2.

Diagramme énergétique de la molécule H_2^+ :

Disposant du diagramme des niveaux d'énergie, on représente la configuration électronique de la molécule en remplissant les orbitales moléculaires par ordre d'énergie croissante et en respectant le principe de Pauli (dans le cas de plusieurs orbitales moléculaires de même énergie, on applique aussi la règle de Hund).



Ces deux courbes représentent les énergies potentielles respectives des orbitales moléculaires σ_{1s} et σ^*_{1s} de l'ion moléculaire H_2^+. L'orbitale moléculaire σ_{1s} présente un minimum lorsque la distance internucléaire est égale à la distance d'équilibre 106 pm, alors que l'orbitale moléculaire σ^*_{1s} est décroissante, sa valeur tend vers zéro [comme pour $E(\sigma_{1s})$] lorsque r tend vers l'infini .
Pour l'ion H_2^+ avec r =106 pm, l'électron se trouve dans l'orbitale moléculaire liante ; Ep = -257 kj.mol^{-1}.

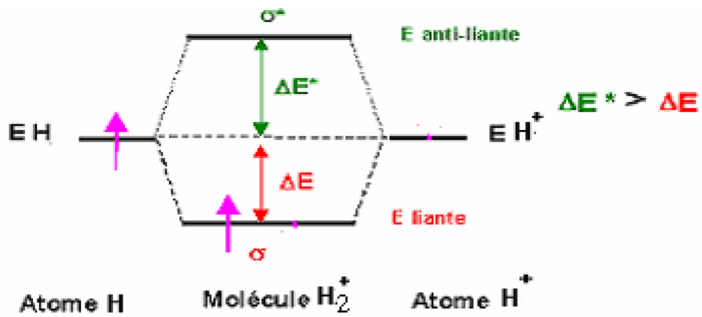
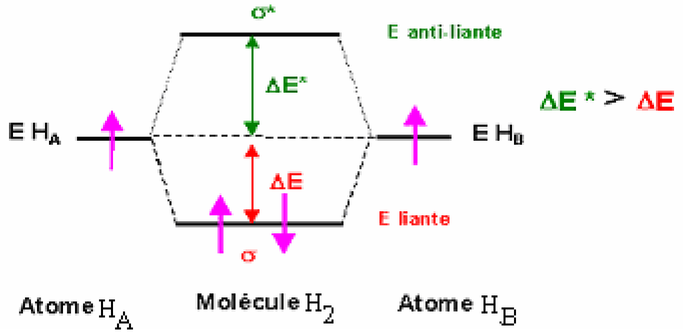


Diagramme énergétique pour l'ion moléculaire $H_2^{\oplus}$

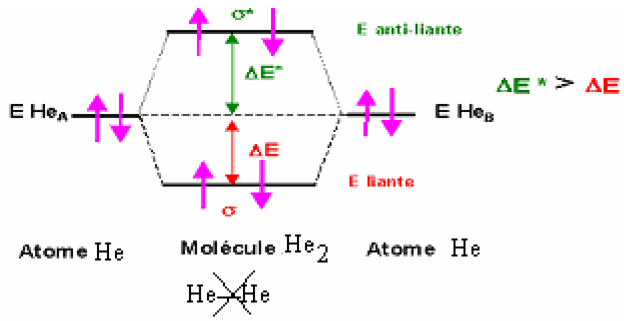
La configuration électronique de H_2^+ est σ_{1s}^1 ,
Le nombre d'électrons liants est un. Celui des électrons antiliants est zéro.
L'énergie de liaison est -255 kj.mol^{-1},
Longueur de liaison est 0,106 nm et l'ordre de liaison est 1/2.

Diagramme énergétique de la molécule H_2.



La configuration électronique de H_2 est σ_{1s}^2 ,
Le nombre d'électrons liants est deux et électrons antiliants est zéro.
L'énergie de liaison est -435 kj.mol^{-1},
La longueur de liaison est 0,074 nm et l'ordre de liaison est 1.

Diagramme énergétique de la molécule He.



La configuration électronique de He_2 est $\sigma_{1s}^2\sigma^*_{1s}{}^2$,
Le nombre d'électrons liants est deux et électrons antiliants est deux.
L'ordre de liaison est 0. Cela signifie qu'il ne se forme pas de liaison entre les deux atomes d'He, ainsi la molécule He_2 n'existe pas.

I.5. Molécules diatomiques homonucléaires de type A2.

On va considérer les molécules constituées des éléments de la 2ème période du tableau périodique.
Les orbitales atomiques (O.A) qui interviennent dans la formation des orbitales moléculaires (O.M) pour expliquer la liaison chimique sont les O.A de valence.

Atome A ($2s_A$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_y$)
Atome A' ($2s_{A'}$, $2p_{x'}$, $2p_{y'}$,$2p_{z'}$)

Les O.A qui peuvent se recouvrir sont celles qui possèdent les mêmes éléments de symétrie et ont la même énergie (ou des énergies voisines).

Les O.M obtenues par recouvrement des O.A sont de deux types :

*I.5.1. Les orbitales σ, σ**

Le recouvrement des orbitales atomiques est axial. Les deux O. A $2s_A$, $2s_{A'}$ admettent l'axe des noyaux A-A' comme axe de symétrie. Elles vont se recouvrir axialement pour donner une O.M liante **σ** et une O.M antiliante **σ*** (figure, voir la molécule H_2^+).

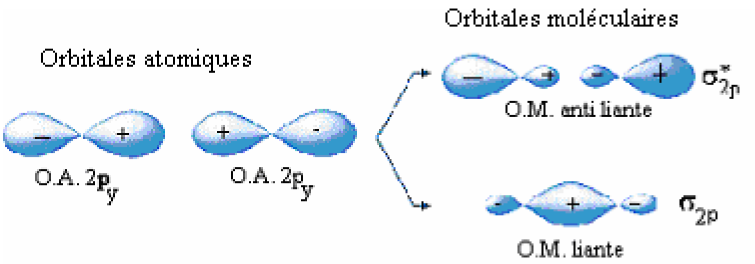
$$\sigma_{2s} = 1/\sqrt{2}\ (2s_A + 2s_{A'})$$

$$\sigma^*_{2s} = 1/\sqrt{2}\ (2s_A - 2s_{A'})$$

Comme dans le cas des orbitales « s », le recouvrement des deux O.A ($2p_x$ et $2p_{x'}$) doit se faire suivant l'axe des x.
Le recouvrement axial des O.A $2p_x$ et $2p_{x'}$ conduit à deux O.M, l'une liante σ_{2p} (ou σ_p) et l'autre antiliante σ^*_{2p} (ou σ^*_p) .

$$\boldsymbol{\sigma_{2p} = 1/\sqrt{2}\ (2p_x - 2p_{x'})}$$

$$\boldsymbol{\sigma^*_{2p} = 1/\sqrt{2}\ (2p_x + 2p_{x'})}$$



Formation des deux orbitales moléculaires σ_p σ^*_p à partir de deux orbitales atomiques « p_x ».

I.5.2. Les orbitales π

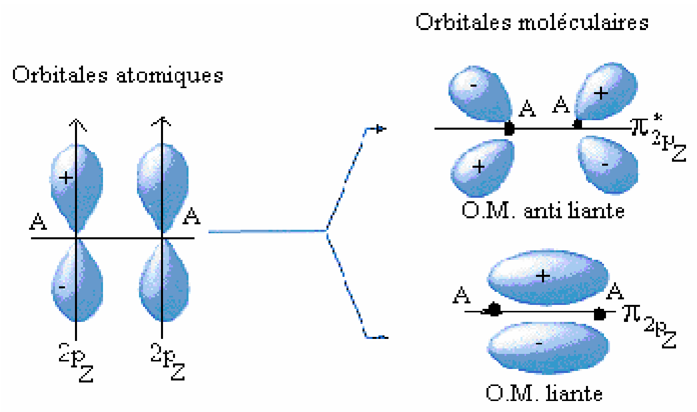
Les O.A. $2p_y$ et $2p_{y'}$ ont leurs axes de symétrie parallèles, elles peuvent se recouvrir latéralement pour donner naissance à deux O.M. de type π, l'une liante $\boldsymbol{\pi_{2p}}$ (ou π_y) et l'autre antiliante $\boldsymbol{\pi^*_{2p}}$ (ou π^*_y)

$$\boldsymbol{\pi_y = 1/\sqrt{2}\ (2p_y - 2p_{y'})}$$

$$\boldsymbol{\pi^*_y = 1/\sqrt{2}\ (2p_y + 2p_{y'})}$$

de la même façon les O.A. $2p_z$ et $2p_{z'}$ se recouvrent latéralement. On obtient deux O.M. $\boldsymbol{\pi_z}$ et $\boldsymbol{\pi^*_z}$.

N.B : les O.M. π_y et π_z ont la même énergie ainsi que les O.M. π^*_y et π^*_z.



Formation des deux orbitales moléculaires π_{2p} π^*_{2p} à partir de deux orbitales atomiques « $2p_z$ ».

I.5.3 .*Diagramme énergétique des O.M. sans interaction s-p:*

Dans ce cas la différence entre les niveaux d'énergie 2s et 2p, est grande. Le niveau d'énergie de l'O.M. σ_z (σ_p) se trouve plus bas que celui des deux O.M π_x et π_y.

- Seules les O.A. de valence interviennent dans la formation de la liaison chimique : $2s^2$ $2p^2_x\ 2p^1_y\ 2p^1_z$

Ce diagramme énergétique est valable pour les molécules de type A_2 dont $Z_A > 7$.
A partir de 8 O.A, on construit 8 O.M :

- 4 O.M liantes.
- 4 O.M antiliantes.

Comme les atomes, la structure électronique des molécules est écrite dans l'ordre énergétique croissant. Le remplissage des O.M. se fait en respectant les règles de stabilité, de Hund et de Pauli.

$$\sigma_{1s} < \sigma_{1s}^* < \sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \sigma_z < \pi_x\pi_y < \pi_x^*\pi_y^* < \sigma_z^*$$

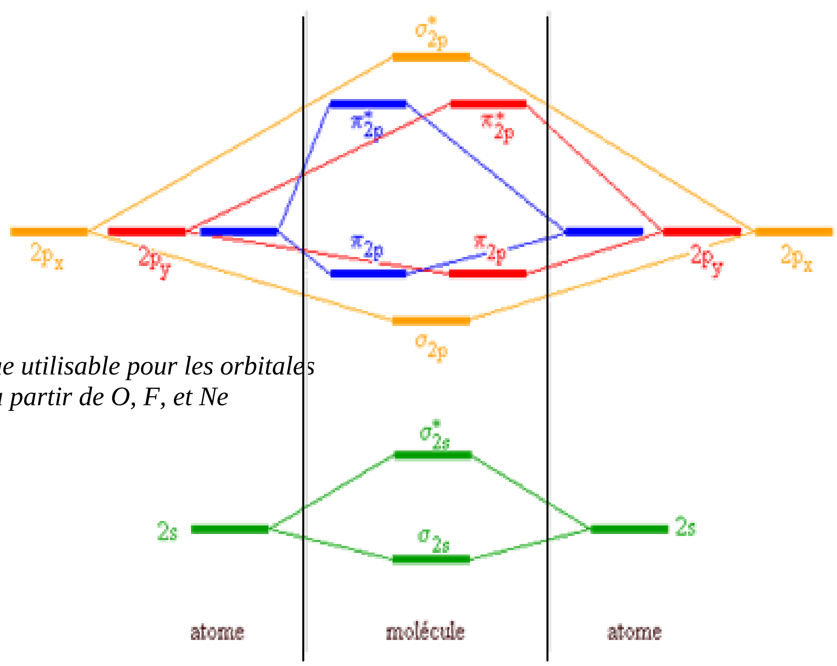
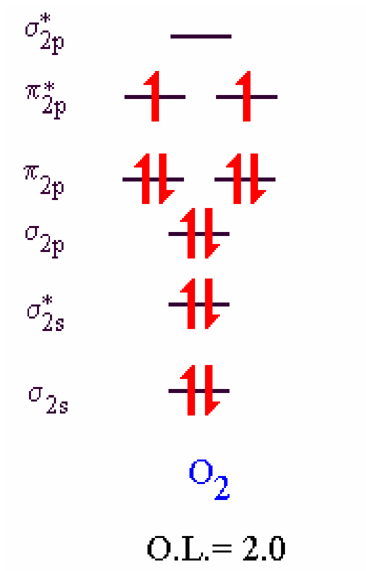


Diagramme énergétique utilisable pour les orbitales moléculaires formées à partir de O, F, et Ne

Exemple : Application à la molécule O_2



La configuration électronique de la molécule O_2 est : $\sigma_{2s}{}^{2}\ \sigma_{2s}{}^{*\,2}\sigma_{2p}{}^{2}\ (\pi_x\pi_y)^4\ (\pi_x{}^{*}\pi_y{}^{*})^2$

L'ordre de liaison : O.L $= \frac{1}{2}(8\text{-}4) = 2$.

La molécule possède 2 électrons célibataires, elle est paramagnétique. Cela est confirmé expérimentalement**.**

I.5.4. Diagramme énergétique des O.M. avec interaction s-p

Dans ce cas la différence entre les niveaux d'énergie 2s et 2p, est faible, on assiste à un mélange de ces orbitales connus sous le nom d'intéraction s-p. Le niveau d'énergie des deux O.M π_x et π_y se trouve plus bas (plus stable) que celui de l'O.M. σ_z (σ_p).

Seules les O.A. de valence interviennent dans la formation de la liaison chimique : $2s^2\ 2p^2{}_x\ 2p^1{}_y\ 2p^1{}_z$.

Ce diagramme énergétique est valable pour les molécules de type A_2 dont $Z_A \leq 7$.
A partir de 8 O.A on construit 8 O.M :

- 4 O.M liantes.
- 4 O.M antiliantes.

L'ordre énergétique croissant des O.M. est le suivant :

$$\sigma_{1s} < \sigma_{1s}{}^{*} < \sigma_{2s} < \sigma_{2s}{}^{*} < \pi_x\pi_y\ (\text{ou } \pi_{2p}\pi_{2p}) < \sigma_{2p} < \pi_x{}^{*}\pi_y{}^{*}(\text{ou } \pi_{2p}{}^{*}\pi_{2p}{}^{*}) < \sigma_{2p}$$

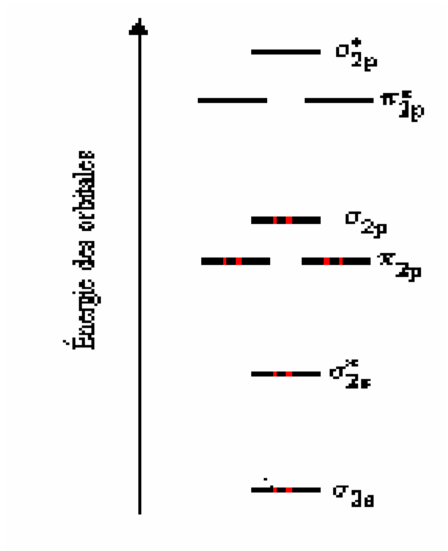
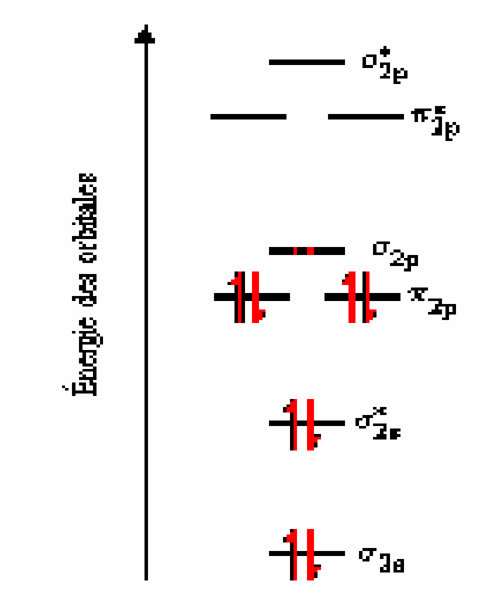


Diagramme énergétique utilisable pour décrire les orbitales moléculaires des molécules ou des ions contenant les atomes Li, Be, B, C et N.

Exemple : **diagramme énergétique de la molécule C_2**



La configuration électronique de la molécule **C_2** est : $\sigma_{2s}{}^2\sigma_{2s}^{*\,2}\,(\pi_x\pi_y)^4$.

L'ordre de liaison est : O.L = $\frac{1}{2}$ (6-2) = 2.

La molécule est diamagnétique.

I.6. Diagramme énergétique des molécules hétéronucléaires de type AB.

La fonction d'onde moléculaire s'écrit :

$$\Psi = a_1\phi_A + a_2\phi_B \quad \textbf{avec } a_1^2 \# a_2^2$$

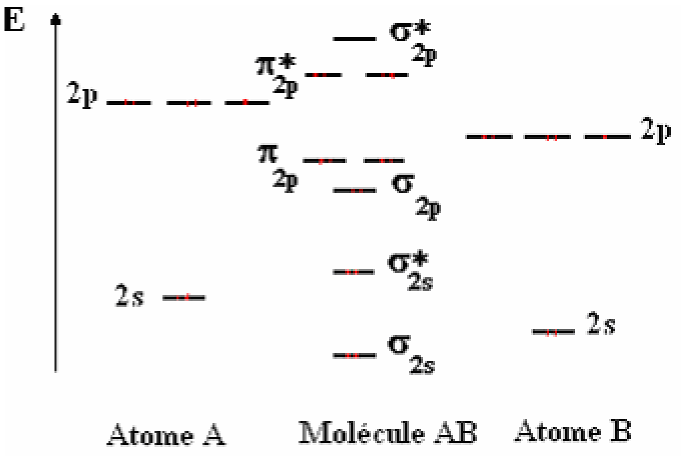
Si l'atome B est plus électronégatif que A: $\chi_B > \chi_A$ **;** les O.A de B seront plus stables et auront une énergie inférieure à celle de l'atome A :

On considère les O.A de valence des atomes A et B.

Atome A : $2s_A$ $2p_A$

Atome B : $2s_B\ 2p_B$

$E(2s_B) < E(2s_A)$ et $E(2p_B) < E(2p_A)$



Exemples :

La molécule CO possède 10 électrons de valence (elle est isoélectronique de N_2) ce qui conduit à l'état fondamental à la configuration électronique suivante:
$(\sigma_{2s})^2(\sigma^*_{2s})^2\ (\pi_{2p}{}^2\pi_{2p}{}^2)\ (\sigma_{2p})^2$

L'ordre de liaison est 3, l'énergie de liaison de CO est très grande de celle de N_2.

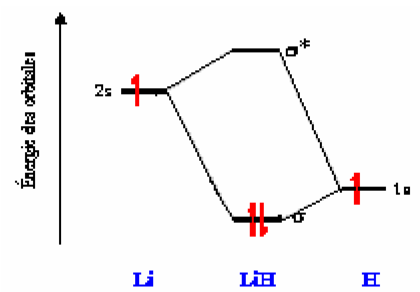
La molécule NO possède 11 électrons de valence. Son état fondamental est symbolisé par :
$(\sigma_{2s})^2\ (\sigma^*_{2s})^2\ (\pi_{2p}{}^2\pi_{2p}{}^2)\ (\sigma_{2p})^2\ (\pi^*_{2p}\ \pi^*_{2p})^1$

L'ordre de liaison est 2.5, l'énergie de liaison de NO est plus faible que celle de CO.

Diagramme énergétique voir T.D.

Cas où les atomes A et B ont des électronégativités très différentes : *Cas de la molécule LiH.*

Les O. A de valence à considérer sont 1s de H et 2s de Li. H étant plus électronégatif que Li.



I.7. Orbitales moléculaires localisées et hybridation des orbitales atomiques. Théorie de la liaison de valence.

I.7.1. Introduction

Les orbitales moléculaires localisées sont obtenues, pour chaque liaison, par combinaison linéaire de deux orbitales atomiques de valence de même symétrie et d'énergies

voisines, appartenant aux deux atomes liés. Cette description est celle de la théorie de la liaison de valence, dans laquelle une liaison s'identifie à une orbitale moléculaire localisée liante, résultant du recouvrement maximum de deux orbitales atomiques de valence, et contenant deux électrons.

Il apparaît dans certains cas une difficulté, dans l'utilisation du recouvrement maximum des orbitales atomiques de valence. Pour proposer une description de la molécule qui soit en accord avec ses caractéristiques structurales accessibles expérimentalement. Par exemple, si l'on considère la molécule d'eau H_2O, qui présente deux liaisons O-H identiques faisant un angle de 104°30', on voit qu'une simple description qui ferait appel à deux orbitales 2p de l'oxygène, chacune en interaction avec une orbitale 1s d'un atome d'hydrogène, conduirait à deux orbitales moléculaires liantes localisées, faisant un angle de 90°, en désaccord avec l'expérience.

I.7.2 . Hybridation des orbitales atomiques

Pour rendre compte de la structure géométrique des molécules, par recouvrement maximum des orbitales atomiques de valence des atomes liés, il faut combiner ces orbitales atomiques de telle sorte que leurs domaines de probabilité de présence soient préalablement orientés dans les directions de liaison. Cette théorie est appelée hybridation des orbitales atomiques. Elle est obtenue par diverses combinaisons linéaires des orbitales atomiques de valence des atomes isolés. L'hybridation de **n** orbitales atomiques d'un atome donné conduit à **n** orbitales atomiques hybrides.

Dans le cas de molécules organiques mettant en jeu les éléments C, N et O, on étudie les modes d'hybridation des orbitales atomiques 2s et 2p, conduisant à des orbitales atomiques hybrides équivalentes.

Il existe plusieurs types d'hybridation :

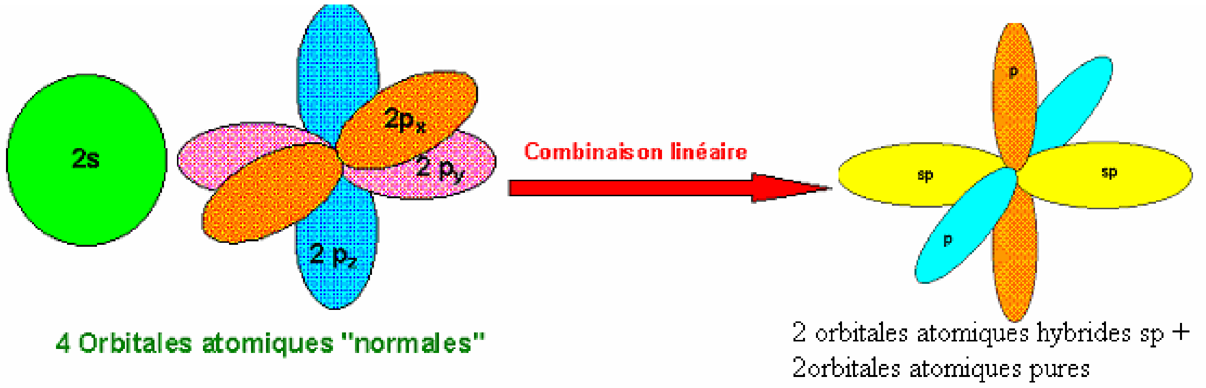
I.7.2.1. Hybridation sp

L'hybridation d'une orbitale atomique 2s avec une orbitale atomique 2p conduit à deux orbitales atomiques hybrides équivalentes, dites sp. Ces orbitales hybrides sont dirigées suivant l'axe internucléaire « y » et de direction opposées. Elles font entre elles un angle de 180° et ont pour expression :

$$\mathbf{\Phi_1(sp) = 1/\sqrt{2}\ (2s - 2p_y) \quad , \quad \Phi_2(sp) = 1/\sqrt{2}\ (2s + 2p_y)}$$

Les deux O.A. pures $2p_x$ et $2p_z$ restent inchangées (c'est à dire non hybridées).

1 s + 3 p = 2 sp + 2 p



Exemples : BeH_2, C_2H_2, HCN, …..

Cas de la molécule linéaire BeH_2 :

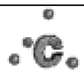
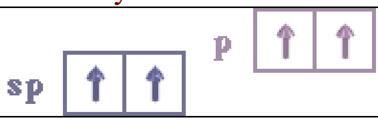
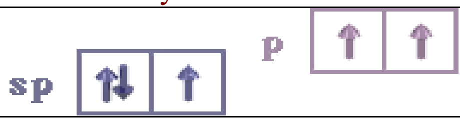
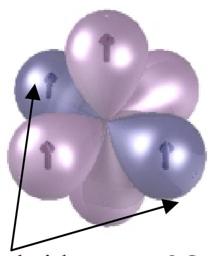
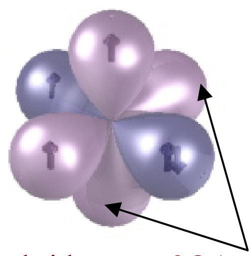
Be : Z = 4 , $1s^2 2s^2$: état fondamental.
Pour expliquer la divalence de Be, on envisage un réarrangement de sa structure électronique :

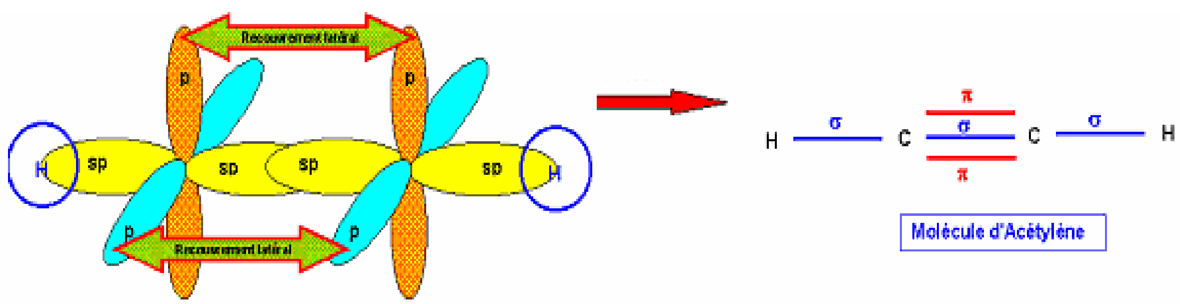
(avant hybridation) $2s^1 2p^1_z\ 2p^0_y 2p^0_x \longrightarrow \Phi_1(sp)$ et $\Phi_2(sp)$ (après hybridation).

Les recouvrements axiaux ($\Phi_1(sp)$, $1s_{HA}$) et ($\Phi_2(sp)$, $1s_{HB}$) conduisent à deux orbitales moléculaires de symétrie σ.

Remarque : les O.A. hybrides ne peuvent se recouvrir que axialement, avec d’autres orbitales atomiques purs ou hybrides appartenant à d’autres atomes, pour former des liaisons σ.

Exemple : H—C≡C—H ; H—C≡N

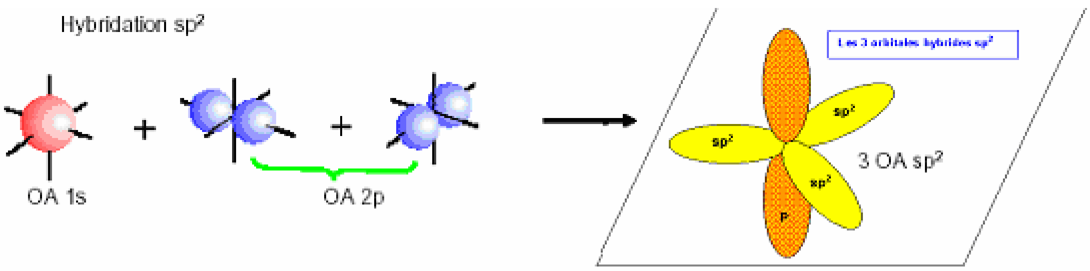
	
	
Hybridation ⇒	Hybridation ⇒
	
 2OA. hybrides sp + 2OA. Pure	 2OA. hybrides sp + 2OA. pure
H—C≡C—H	H—C≡N



I.7.2.2. Hybridation sp²

L'hybridation d'une orbitale atomique 2s avec deux orbitales atomique 2p conduit à trois orbitales atomiques hybrides équivalentes, dites sp². Les axes de ces orbitales hybrides sont coplanaires et font entre eux un angle de 120°.

$1\,s + 3\,p = 3\,sp^2 + 1\,p$



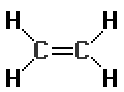
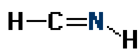
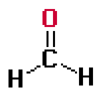
Exemples : BH_3, BF_3, BCl_3, C_2H_4, …etc.

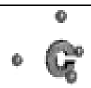
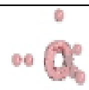
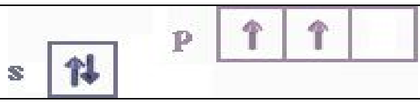
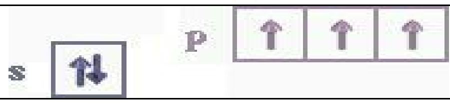
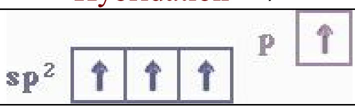
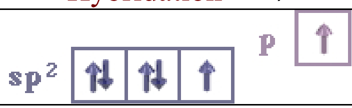
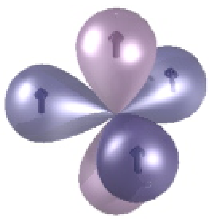
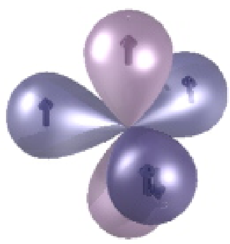
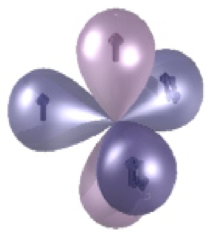
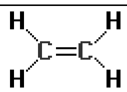
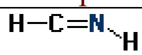
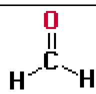
Cas de la molécule plane BH_3 :

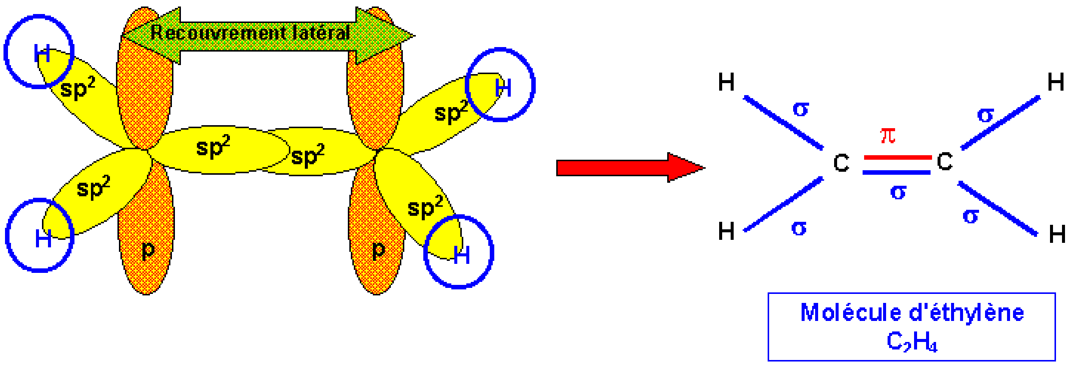
Pour expliquer la trivalence du B, on envisage un réarrangement de sa structure électronique :

$$\mathbf{2s^1 2p^1_z\ 2p^1_y\ 2p^0_x \xrightarrow{\text{hybridation}} \Phi_1(sp^2),\ \Phi_2(sp^2)\ et\ \Phi_3(sp^2)}$$

Les recouvrements axiaux ($\Phi_1(sp^2)$, $1s_{HA}$) , ($\Phi_2(sp^2)$, $1s_{HB}$) et ($\Phi_3(sp^2)$, $1s_{HC}$) conduisent à trois orbitales moléculaires de symétrie σ.

Exemple :  ;  ; 

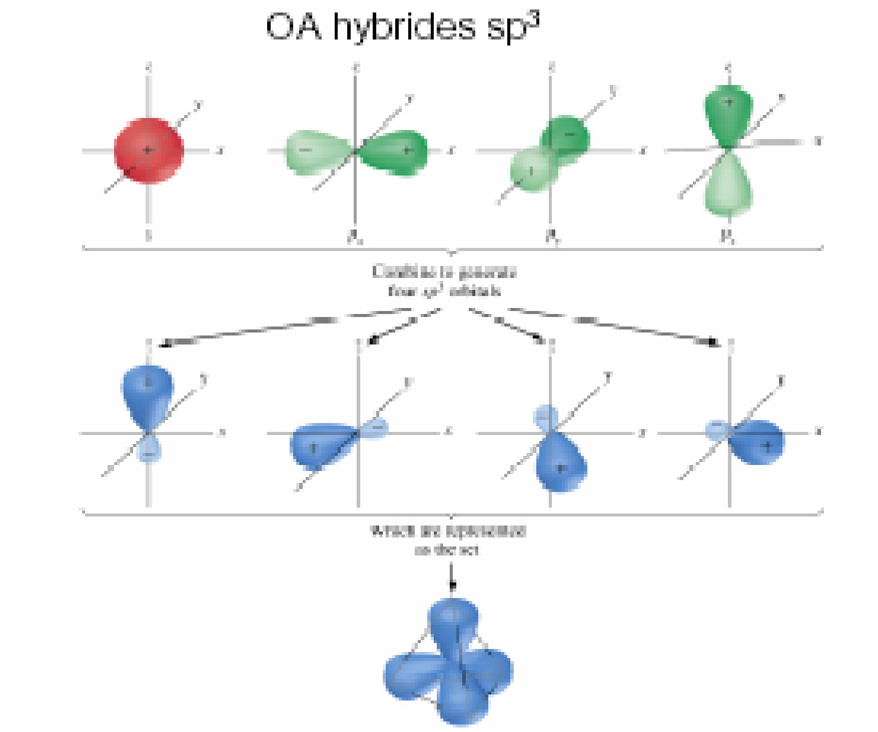
		
		
Hybridation ⇒	Hybridation ⇒	Hybridation ⇒
		
 3OA. hybrides sp² + 1OA. pure	 3OA. hybrides sp² + 1OA. pure	 3OA. hybrides sp² + 1OA. pure
		



I.7.2.3. Hybridation sp³

L'hybridation d'une orbitale atomique 2s avec trois orbitales atomiques 2p conduit à quatre orbitales atomiques hybrides équivalentes, dites sp^3 de symétrie tétraédrique. Les axes de ces orbitales hybrides font entre eux un angle de 109°28.

1 s + 3 p = 4 sp^3

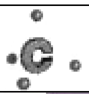
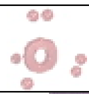
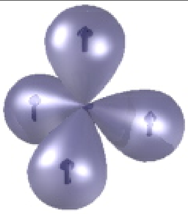
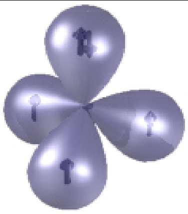
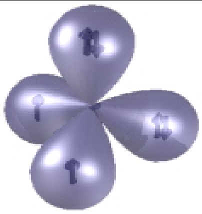
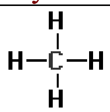
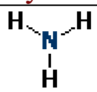
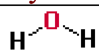


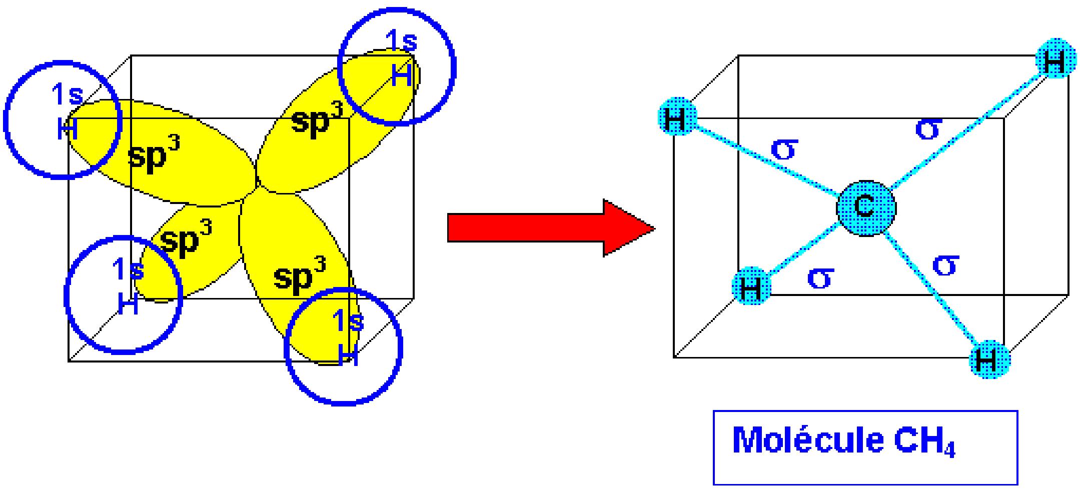
Exemples : CH_4, NH_3, H_2O…

Cas de la molécule tétraédrique CH_4 :
Pour expliquer la tétravalence du C, on envisage un réarrangement de sa structure électronique :

$$2s^1 2p^1_z\ 2p^1_y\ 2p^1_x \xrightarrow{\text{hybridation}} \Phi_1(sp^3)\ ;\ \Phi_2(sp^3)\ ;\ \Phi_3(sp^3)\ \text{ et }\ \Phi_4(sp^3)$$

Les recouvrements axiaux ($\Phi_1(sp^3)$, $1s_{HA}$) , ($\Phi_2(sp^3)$, $1s_{HB}$) ; ($\Phi_3(sp^3)$, $1s_{HC}$) et ($\Phi_4(sp^3)$, $1s_{HD}$) conduisent à quatre orbitales moléculaires de symétrie σ.

		
s [↑↓] p [↑][↑][ ]	s [↑↓] p [↑][↑][↑]	s [↑↓] p [↑↓][↑][↑]
Hybridation	Hybridation	Hybridation
sp^3 [↑][↑][↑][↑]	sp^3 [↑↓][↑][↑][↑]	sp^3 [↑↓][↑↓][↑][↑]
 4OA. hybrides sp^3	 4OA. hybrides sp^3	 4OA. hybrides sp^3
		



II. LIAISONS POLARISEES

II.1 Moment dipolaire

II.1.1. Définition

Le moment dipolaire d'une molécule A-B est la tendance que possède le doublet d'électrons à se rapprocher de l'atome le plus électronégatif (B). La liaison est non symétrique, l'atome B reçoit un excès d'électrons et acquiert donc une charge négative. Inversement à l'atome A, perd des électrons et acquiert une charge positive. La molécule est analogue à un dipôle électrique :

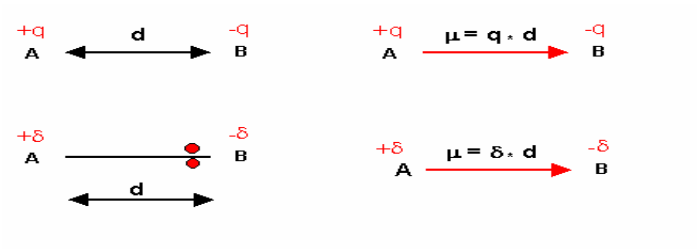


Le moment dipolaire μ est une grandeur vectorielle caractérisée par:

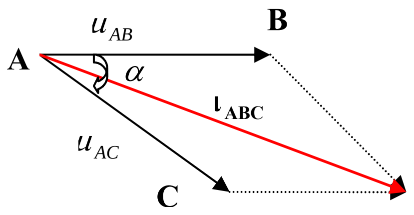
- sa direction : celle de la liaison.
- son sens : du pôle positif vers le pôle négatif.
- sa norme ou intensité :

$$\mu = q \times d$$

(q = charge électrique, d = distance séparant les 2 charges)



Pour les molécules polyatomiques, les moments dipolaires des liaisons s'ajoutent vectoriellement.



$$\mu^2_{ABC} = \mu^2_{AB} + \mu^2_{AC} + 2\mu_{AB}\mu_{AC}\cos\alpha$$

II.1.2. Unité

La charge δ doit normalement être exprimée en Coulombs (C), en pratique on utilise très souvent comme unité la charge e de l'électron (soit 1,6 10^{-19} C). Les charges δ (exprimées en unité e) ne sont pas des charges entières. Ces charges sont totalement différentes des charges formelles des schémas de Lewis moléculaires et ne doivent pas être confondues avec elles.

L'unité internationale du moment dipolaire est le Coulomb.mètre (C.m). En pratique on utilise souvent une unité plus adaptée le Debye (D) avec:

1D = 3,33 10^{-30} C.m

II.2 . Pourcentage ionique des liaisons

La détermination du pourcentage ionique d'une liaison nécessite la connaissance du moment dipolaire de liaison et de la longueur de celle-ci. Il est exprimé par:

$$\% \ ionique = \frac{\mu_{exp}}{\mu_{théo}} \times 100 = \frac{\mu(C.m)}{d(m) \times e(C)} \times 100$$

Avec : $\mu_{exp} = q \times d$; et $\mu_{théo} = \delta \times d$;

Si $\delta = e = 1{,}6\ 10^{-19}$ C, la liaison est purement ionique. Le rapport δ /e mesure directement le pourcentage d'ionicité de la liaison. Par exemple si δ / e = 0,5 on dira que la liaison est ionique à 50 %.

% IAB = 100xμ(C.m)/d(m)/e(C)

% IAB = 20.8xμ(D)/d(A)

Liaison	**d_{AB}(Å)**	**μ(D)**	**Δx**	**%I_{AB}(μet d)**
H-I	1.61	0.38	0.4	5
H-Br	1.41	0.79	0.7	12
H-N	1.01	1.31	0.9	27
H-Cl	1.27	1.07	0.9	18
H-O	0.96	1.51	1.4	33
H-F	0.92	1.82	1.9	41

Δx = différence d'électonégativité entre les deux atomes A et B

d_{AB} = distance séparant les deux atomes A et B.

Quelques ouvrages à consulter

1- J.B Baillière, « Exercices de chimie générale » , Collection de René Didier Sciences physiques, (1988) .
2- « La chimie au p.c.e.m.. et premier cycle universitaire , exercices avec solutions », Chimie Générale 1, Vuibert Université , (1998).
3- M.Hajjaji, S.Kacim, « Chimie générale, Exercices et problèmes résolus », (1992).
4- A.Clin, « Exercices et problèmes de chimie générale tome 2, les atomes », Collection U, (1978).
5- Chimie I « Cours avec exercices corrigés », H Prépa,1er année, Hachette, (1995).
6- J.Claude Maire, « Chimie raisonnée II, Liaison chimique », Inter éditions, Paris, (1979).
7- …..etc.

Quelques sites à consulter

http://www.univ-lemans.fr/enseignements/chimie/01/theme0.html

http://nte-serveur.univ-lyon1.fr/nte/atomistique/IntroQuest.html

http://www.chm.ulaval.ca/~chm19641/

http://www2.univ-reunion.fr/~briere/index.html#EXO

http://www.chm.ulaval.ca/chm10098/a2002/materiel_cours/notes_cours/liaison_chimique/exercices_liaison_chimique.html

http://jcvalmal.univ-tln.fr/enseignement/enseignement.htm